NOTICE

SUR LES

TRAVAUX ET TITRES SCIENTIFIQUES

DE

M. E. BOUTY,

PROFESSEUR A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

TOURS,

DESLIS FRÈRES, IMPRIMEURS,

6, Rue Gambetta, 6.

1897

NOTICE

SUR LES

TRAVAUX ET TITRES SCIENTIFIQUES

DE

M. E. BOUTY.

Mes titres scientifiques sont de deux espèces :

I. — Depuis 1873 j'ai exécuté de nombreuses recherches expérimentales, qui ont fait l'objet de près de cinquante notes insérées aux *Comptes rendus de l'Académie des Sciences* et de mémoires plus développés, publiés dans les *Annales de l'École Normale supérieure*, le *Journal de Physique*, les *Annales de Chimie et de Physique*, les *Annales télégraphiques*, etc.

A. — Mes premières recherches *sur le magnétisme* (1874-1876) avaient pour objet l'étude de la distribution du magnétisme sur les aimants d'acier et des variations qu'elle éprouve suivant les actions électriques ou mécaniques auxquelles ces aimants peuvent être soumis. Leur originalité consiste dans l'usage exclusif de la mesure de moments magnétiques, mesure certaine, qui n'est sujette à aucune critique et que j'ai modifiée de manière à la rendre applicable à de très petits aimants, à de véritables grains de limaille. Ces recherches ont contribué notamment à fixer les lois qualitatives de l'influence magnétique (fonction magnétisante).

B. — Un second groupe de mémoires, *sur les phénomènes thermoélectriques et électrothermiques au contact d'un métal et d'un liquide* (1879-1881) contient la découverte d'un phénomène réversible d'échauffement ou de refroidissement par le courant, dont les électrodes d'un voltamètre sont le siège. Ce nouveau phénomène de Peltier joue un rôle important dans la théorie de la pile ; il se relie aux phénomènes thermoélectriques entre métal et liquide découverts par M. Edmond Becquerel, et il donne la clé des phénomènes de contraction ou d'extension, si bizarres et si gênants

pour la pratique de la galvanoplastie, dont les dépôts galvaniques en formation sont le siège.

C. — Un groupe plus important encore se rapporte à l'étude des *conductibilités électriques des électrolytes* (1883-1889). Envisageant sous un point de vue nouveau le phénomène de l'électrolyse, j'ai été amené à prévoir l'existence de relations simples entre les conductibilités des dissolutions à la limite extrême de dilution. J'ai en effet vérifié expérimentalement l'existence d'une loi limite moléculaire, analogue à la loi de Faraday et relative à la conductibilité de dissolutions très étendues de sels, soit dans l'eau, soit dans d'autres dissolvants. Comme corollaire pratique de cette étude, j'ai donné les règles à suivre pour appliquer la mesure électrométrique des conductibilités à l'étude des équilibres chimiques.

Au même ordre d'idées se rattachent divers mémoires sur la *polarisation des électrodes* (1882; — 1893-1894). J'ai prouvé d'abord que, contrairement à ce qu'on admettait souvent, un liquide n'a qu'une seule manière de conduire l'électricité, soit dans la période de polarisation ou dans celle d'électrolyse visible; j'ai établi plus tard, par l'emploi de méthodes purement physiques, ce que M. Berthelot avait déduit d'observations chimiques et calorimétriques, à savoir que le phénomène de la polarisation est toujours accompagné d'altérations chimiques et, par suite, d'électrolyse véritable, aussi bien pour le platine ou le mercure que pour les métaux communs. J'ai ainsi montré l'unité des deux sortes d'action, en apparence si différentes, dont un voltamètre est le siège, suivant la grandeur de la force électromotrice intercalée dans le circuit.

D. — Une série d'études sur les corps mauvais conducteurs ou *diélectriques* (1891-1893) a eu pour résultat pratique un perfectionnement important dans la construction des condensateurs en mica employés en télégraphie et dans les laboratoires électriques. J'ai fourni de nouvelles preuves de la coexistence dans un même corps du pouvoir diélectrique et de la conductibilité, et donné une méthode simple permettant la mesure simultanée des constantes caractéristiques de ces deux propriétés, jadis considérées comme opposées.

E. — Un mémoire en collaboration avec M. L. Poincaré a fourni le premier exemple de mesures parfaitement correctes de la conductibilité de sels fondus. Un autre mémoire en collaboration avec M. Cailletet se rapporte à la conductibilité des métaux purs aux très basses températures.

Nous avons prouvé qu'à l'instant où le mercure se solidifie sa conductibilité devient brusquement quatre fois plus grande, et que la variation proportionnelle de la conductibilité avec la température, qui, pour le mercure liquide, possède une valeur exceptionnellement petite, devient désormais normale, c'est-à-dire sensiblement égale au coefficient de dilatation des gaz, comme pour les autres métaux solides.

F. — Mes dernières études *sur les flammes sensibles* (1895-1896) ont révélé des faits curieux sur le mécanisme jusqu'ici inconnu de cette sensibilité, et relié un phénomène, considéré à tort comme une résonance, aux retards de la combustion et aux propriétés des lentilles acoustiques.

G. H. — Enfin, de nombreux travaux de moindre importance se rapportent soit à la thermodynamique, soit à diverses autres branches de la physique.

II. — En dehors des recherches de laboratoire, j'ai contribué à l'avancement de la science :

1° Par la publication de deux éditions entièrement refondues et d'un premier complément au traité connu sous le nom de *Cours de Physique de l'École polytechnique*, dont les deux éditions antérieures étaient l'œuvre de mon vénéré maître, Jamin, et avaient marqué dans l'histoire de l'enseignement de la physique ;

2° Par une collaboration très active au *Journal de Physique*, à la rédaction duquel j'ai été associé presque dès l'origine et que je dirige, depuis la mort de d'Almeida, en commun avec MM. Cornu, Mascart et Potier. Les analyses critiques de mémoires étrangers, que j'ai publiées dans ce recueil pendant vingt-cinq ans, formeraient aujourd'hui plusieurs volumes ;

3° Par mes cours à la Sorbonne et par la direction du laboratoire d'enseignement fondé par mon regretté prédécesseur, Desains.

Par ces divers moyens j'ai contribué de toutes mes forces à transformer l'enseignement de la physique en France, à activer l'échange des idées entre les savants français et étrangers et à stimuler, à leurs débuts, les jeunes physiciens, déjà nombreux, qui ont bien voulu me faire l'honneur de travailler sous ma direction.

En 1895 l'Académie des Sciences a bien voulu me décerner le prix La Gaze (physique).

RECHERCHES DE PHYSIQUE EXPÉRIMENTALE.

A. — ÉTUDES SUR LE MAGNÉTISME.

PREMIER MÉMOIRE.

Thèse de doctorat n° 360 de la Faculté des Sciences de Paris. — *Annales de l'École Normale supérieure*, 2e série, t. III, 1874. — Mesure du moment magnétique de très petites aiguilles aimantées, *Comptes Rendus*, t. LXXVIII, p. 189. — Sur la rupture des aiguilles aimantées, *ibid.*, p. 280, et *Journal de Physique*, 1re série, t. III, p. 361. — Sur le magnétisme permanent de l'acier, *Comptes Rendus*, t. LXXVIII, p. 559. — Sur l'aimantation de l'acier, *ibid.*, p. 842, et *Journal de Physique*, 1re série, t. III, p. 316.

Vers 1872, l'étude expérimentale des aimants de fer doux ou d'acier, un peu délaissée depuis les recherches de Coulomb et de Biot, a été reprise en France et à l'étranger par un grand nombre de savants. Il suffira de citer les belles recherches de M. Jamin et celles de M. Duter, en France; celles de M. Stoletow, en Russie, et de M. Rowland, en Amérique. L'objet essentiel de tous ces travaux était de déterminer les lois de la distribution du Magnétisme dans les aimants, et les variations qu'elle éprouve suivant les actions électriques ou mécaniques auxquelles les aimants peuvent se trouver soumis.

Mes études ont été limitées aux aimants d'acier cylindriques, et leur caractère spécial, c'est d'avoir été réalisées sans autres mesures que celles du moment magnétique. Ces mesures peuvent se faire très exactement par plusieurs méthodes : elles ne sont sujettes à aucune critique. Les résultats qu'on en peut déduire sont, il est vrai, assez restreints par la nature des procédés employés, mais ils gagnent en certitude ce qu'ils perdent en variété ou en étendue.

1° *Nouvelle méthode pour mesurer le moment magnétique d'une aiguille aimantée.* — J'ai d'abord indiqué une méthode très simple pour mesurer les moments magnétiques de très petites aiguilles aimantées. Elle consiste essentiellement à fixer la petite aiguille en croix avec une grande aiguille de moment magnétique connu, sur un même support rigide, suspendu par un fil de cocon; on observe la déviation produite par la petite aiguille sur

la position d'équilibre de la grande. Par ce procédé, j'ai pu mesurer le moment magnétique d'aiguilles de 2 à 3 millimètres de long et de $\frac{1}{10}$ de millimètre de diamètre, c'est-à-dire de véritables grains de limaille.

2° *Distribution du magnétisme dans les aiguilles saturées.* — J'ai profité de la sensibilité de cette méthode pour étudier les lois de la rupture des aiguilles aimantées. J'ai vérifié en particulier que, si l'on brise une aiguille cylindrique trempée dur et aimantée à saturation, tous les fragments de cette aiguille sont des aimants saturés, et j'ai pu me servir de cette observation pour trouver la loi qui lie le moment magnétique d'une aiguille saturée à sa longueur.

3° *Résultats divers.* — Dans le même Mémoire, j'ai étudié plusieurs autres sujets d'un moindre intérêt théorique, par exemple la rupture d'aiguilles non saturées, la séparation de faisceaux prismatiques opérée parallèlement à l'axe; l'effet de réaimantations successives opérées sur une même aiguille, soit par des frictions sur un aimant, soit par des passages répétés dans une même spirale magnétisante, ou par des actions répétées d'un même courant dans des conditions variées. J'ai représenté les résultats de la plupart de ces expériences par des formules empiriques, qui peuvent trouver leurs applications dans la pratique.

DEUXIÈME MÉMOIRE.

Annales de l'Ecole Normale supérieure, 2e série, t. IV. — Sur la fonction magnétisante de l'acier trempé, *Comptes Rendus*, t. LXXX, p. 650. — Sur les quantités de magnétisme et sur la situation des pôles dans les aiguilles minces, *ibid.*, p. 879, et *Journal de Physique*, 1re série, t. IV, p. 367. — Sur l'aimantation temporaire de l'acier, *Comptes Rendus*, t. LXXXI, p. 88. — Sur la distribution du magnétisme dans les barreaux cylindriques *ibid.*, t. LXXXII, p. 1050, et *Journal de Physique*, 1re série, t. VI, p. 346. — Note sur le magnétisme, *Séances de la Société française de Physique*, p. 83; 1875.

Poursuivant le même ordre d'idées qui m'avaient guidé dans mes premières recherches, j'ai appliqué la mesure des moments magnétiques: 1° à l'étude de la fonction magnétisante de l'acier; 2° à celle des phénomènes de désaimantation et de réaimantation.

1° *Fonction magnétisante de l'acier.* — La quantité de magnétisme que prend, soit d'une manière temporaire ou permanente, un barreau d'acier soumis à l'action d'une force magnétisante constante, varie, avec l'inten-

sité de cette force, d'après une loi complexe. Dans la théorie mathématique du magnétisme, on admet d'ordinaire, avec Poisson, que l'aimantation induite dans le fer doux est proportionnelle à l'intensité de la force magnétisante; mais l'expérience établit que cette relation n'est qu'approchée, et qu'elle cesse d'être pratiquement correcte dès que l'on emploie des forces magnétisantes un peu considérables. Quant à l'acier trempé, la vieille hypothèse de la force coercitive ne rend compte que d'une manière tout à fait grossière des phénomènes compliqués qu'il s'agit d'analyser.

Tandis que MM. Rowland et Stoletow déterminaient les valeurs absolues des fonctions magnétisantes par des méthodes d'une application difficile, je parvenais à en obtenir les valeurs relatives, dans le cas de l'acier trempé, par de simples mesures du moment magnétique d'aiguilles cylindriques.

En combinant convenablement ces mesures, j'arrive à séparer les deux facteurs du moment magnétique : la distance polaire et la quantité de magnétisme. Connaissant cette dernière, soit pendant l'action de la force magnétisante, soit après sa suppression, j'ai tous les éléments nécessaires pour déterminer la variation de la fonction magnétisante soit temporaire, soit permanente de l'acier.

Les résultats que j'ai obtenus confirment parfaitement ceux de MM. Rowland et Stoletow. Il n'y a aucune différence essentielle entre le fer le plus doux et l'acier trempé le plus dur. Dans les deux cas, la presque totalité du magnétisme développé par une force magnétisante suffisamment petite est temporaire. Quand cette force augmente, on voit bientôt apparaître une certaine quantité de magnétisme permanent; l'aimantation soit temporaire, soit permanente, augmente avec l'intensité de la force magnétisante, d'abord très rapidement, puis d'une manière plus lente; enfin, le magnétisme temporaire et le magnétisme permanent paraissent tendre l'un et l'autre vers des limites finies, quand la force magnétisante croît indéfiniment.

2° *Désaimantations et réaimantations.* — Après avoir aimanté un barreau d'acier, on peut le soumettre à l'action d'une force magnétisante de même sens que celle qui a produit l'aimantation ou de sens contraire, et mesurer le moment magnétique que possède le barreau soit d'une manière temporaire, tandis qu'il est soumis à l'action de cette force, soit d'une manière permanente, après sa suppression. En opérant ainsi, j'ai trouvé que le moment magnétique total, pendant l'action de la force, peut tou-

jours être considéré comme la somme algébrique de deux moments, dont l'un est le moment permanent que l'aimant conservera après la suppression de la force magnétisante, tandis que l'autre représente la partie purement temporaire du moment que communiquerait au barreau, vierge d'aimantations antérieures, la force magnétisante à laquelle il est actuellement soumis. La partie purement temporaire de l'aimantation ne dépend donc que de la force magnétisante actuelle, non des actions auxquelles l'aimant a été précédemment soumis. Il pourra arriver que l'aimantation permanente soit d'un certain sens, disons positive, l'aimantation purement temporaire de sens contraire; comme cas particulier, l'aimantation totale pourra être nulle ou négative: mais il suffira de supprimer la force magnétisante pour voir réapparaître l'aimantation permanente positive.

Puisque les moments temporaire et permanent s'ajoutent algébriquement, la distribution magnétique que porte un barreau soumis à l'action d'une force magnétisante peut être considérée comme la superposition de deux distributions magnétiques: l'une temporaire, l'autre permanente. Il résulte de mes mesures que les courbes de magnétisme temporaire sont plus *courtes* que celles de magnétisme permanent. Il s'ensuit que, lorsque les quantités des deux distributions sont égales et contraires, le barreau qui les porte n'est pas rigoureusement à l'état neutre: le magnétisme permanent domine, dans la région moyenne, le magnétisme temporaire aux deux extrémités, et le barreau présente deux points conséquents. Cette curieuse propriété a été vérifiée par des expériences directes.

B. — PHÉNOMÈNES THERMOÉLECTRIQUES, PHÉNOMÈNE DE PELTIER AUX SURFACES DE CONTACT D'UN LIQUIDE ET D'UN SOLIDE. CONTRACTION DES DÉPOTS GALVANIQUES.

PREMIER MÉMOIRE.

De quelques phénomènes mécaniques et calorifiques qui accompagnent l'électrolyse.

Journal de Physique, 1re série, t. VIII, p. 289-302 et 341-346; 1879. — *Séances de la Société française de Physique*, p. 126, 145. — Pression exercée par les dépôts galvaniques, *Comptes Rendus*, t. LXXXVIII, p. 714. — Sur un phénomène analogue au phénomène de Peltier, *ibid.*, t. LXXXIX, p. 146; 1879.

J'ai fait usage, dans ce Mémoire et dans les deux suivants, d'un nouvel instrument, le *thermomètre-électrode*. C'est un thermomètre dont le réser-

voir, argenté par le procédé Martin, est ensuite recouvert d'un dépôt galvanique régulier de cuivre, de zinc ou de tout autre métal. Cet appareil, employé comme électrode, est sensible à deux sortes d'effets : les actions calorifiques dont les électrodes sont le siège pendant le passage du courant, et les actions mécaniques que le dépôt métallique, en se formant, exerce sur le réservoir du thermomètre.

Ces deux sortes d'actions, superposées dans les conditions ordinaires, peuvent cependant être distinguées sans difficulté : les actions calorifiques cessent avec le courant, les déformations mécaniques subsistent; d'ailleurs, en substituant au thermomètre à mercure un thermomètre à air, la sensibilité de l'appareil aux actions mécaniques n'est pas modifiée, tandis qu'elle s'exagère dans un rapport énorme pour les actions calorifiques.

1. Effets mécaniques. — Je me suis d'abord occupé des effets mécaniques, qui sont considérables. Un dépôt de cuivre suffisamment épais peut déplacer de 10° à 12° le zéro d'un thermomètre à mercure, en exerçant sur le réservoir une pression uniforme qui atteint parfois jusqu'à 100 atmosphères.

Le fait même de la contraction des dépôts galvaniques avait été observé par M. Mills [1], par une méthode identique à la mienne, mais ce savant n'avait tiré aucun parti de cette curieuse découverte.

1° *Loi de la contraction des dépôts.* — J'ai démontré que l'on pouvait rendre compte de toutes les particularités du phénomène en admettant que le métal, aussitôt après son dépôt, éprouve un retrait d'une fraction très minime de son volume. Dans le cas d'un thermomètre à réservoir cylindrique, il est aisé d'établir une relation entre l'épaisseur du dépôt métallique, son coefficient de compressibilité k, le coefficient c qui exprime la variation de volume du réservoir correspondant à une pression extérieure de 1 atmosphère, la variation α de l'unité de volume, enfin le déplacement du zéro du thermomètre. J'ai vérifié : 1° que, pour un même thermomètre, la loi qui lie le déplacement du zéro à l'épaisseur du dépôt a bien la forme prévue théoriquement ; 2° que la valeur numérique du coefficient k de compressibilité du cuivre, déduite de la mesure du coefficient c et du déplacement du zéro, coïncide très approximativement avec la valeur mesurée directement par Regnault. Enfin, en donnant au réservoir thermométrique

[1] *Proceedings of the Royal Society of London*, t. XXXVI, p 504.

une forme convenable, celle d'un cylindre elliptique, j'ai pu prévoir que l'effet mécanique du dépôt serait de produire un accroissement de capacité du réservoir, et un déplacement du zéro en sens inverse de celui que produirait le même dépôt sur un réservoir de section circulaire. L'expérience a pleinement confirmé ces prévisions.

2° *Action de la température sur les thermomètres métallisés.* — Quand on fait varier la température d'un thermomètre métallisé, l'inégale dilatation du verre et du métal modifie la pression exercée par le dépôt, et par suite l'écart de l'indication du thermomètre métallisé, comparé à un thermomètre normal. Quand la température s'élève, cet écart diminue, s'annule et enfin change de signe : alors la pression exercée par le dépôt s'est changée en traction. L'expérience a pu être réalisée jusqu'à des tractions équivalant à 10 atmosphères, à 12 atmosphères, sans que l'adhérence du verre et du métal ait été vaincue : au-delà de ce terme, il est difficile d'éviter des déchirures du dépôt et une déformation permanente du réservoir du thermomètre.

3° *Invariabilité des coefficients de compressibilité avec la température et la pression.* — Dans les limites des expériences, c'est-à-dire pour des valeurs de la pression comprises entre + 50 atmosphères et — 10 atmosphères, la variation de l'écart du thermomètre est rigoureusement proportionnelle à l'élévation de température. Il en résulte que, dans les mêmes limites, les constantes qui interviennent dans le calcul de la pression exercée par le dépôt, à savoir les coefficients de compressibilité du métal et du verre, n'éprouvent aucune variation appréciable. C'est un résultat qu'il importait de mettre en lumière.

4° *Propriétés particulières du nickel.* — Le nickel électrolytique absorbe, comme on sait, des quantités d'hydrogène assez considérables, qu'il laisse ensuite dégager lentement et en totalité. Il en résulte une variation spéciale du volume et du coefficient de compressibilité du métal, dont on constate aisément l'effet sur un thermomètre nickelé.

La contraction des dépôts galvaniques rend compte de la facilité avec laquelle certains dépôts se déchirent, surtout quand le courant possède une intensité suffisante pour décomposer l'eau : la partie où s'attache une bulle d'hydrogène s'épaissit moins que les parties voisines du dépôt ; elle constitue bientôt un point faible, par où la déchirure s'opère dès que la limite d'élasticité se trouve dépassée.

II. Effets calorifiques. — 1° *Phénomène de Peltier.* — Passons maintenant aux actions calorifiques. Elles se présentent avec un caractère de simplicité particulière dans l'électrolyse du sulfate de cuivre entre des électrodes de cuivre. En ce cas on observe, dès que le courant passe, une variation très faible, mais aussi très rapide et très nette, de l'indication du thermomètre. Si le courant n'est pas trop intense, c'est un échauffement marqué quand le thermomètre est positif, un refroidissement appréciable quand il est négatif : ce dernier effet dépasse parfois $\frac{1}{10}$ de degré ; il peut être observé, et il a été découvert, avec des thermomètres de sensibilité médiocre ; mais on l'exagère aisément, avec des thermomètres au $\frac{1}{200}$ de degré, de manière à rendre son observation des plus aisées et sa mesure certaine.

L'effet calorifique réversible, ainsi trouvé, est analogue à celui que l'on observe à la surface de soudure de deux métaux et qui a été découvert par Peltier. On sait, d'ailleurs, que le signe de l'effet Peltier est lié à celui de la force électromotrice qui se développe par une variation de température de la soudure, de telle sorte qu'un courant lancé à travers la soudure, dans le sens de celui qu'elle est apte à produire par son échauffement, la refroidit ; qu'un courant de sens contraire l'échauffe. Or, divers savants, entre autres M. Ed. Becquerel, avaient annoncé que le cuivre, au contact du sulfate de cuivre, constitue un système thermoélectrique tel que le cuivre chaud est à l'extérieur le pôle positif du couple. C'est précisément le signe qui conviendrait à la force électromotrice thermoélectrique pour qu'elle pût fournir l'interprétation du phénomène calorifique observé. J'étais donc en droit de présumer que c'était bien là le phénomène de Peltier à la surface de contact d'un liquide et d'un solide. C'est ce que j'ai montré rigoureusement dans un second mémoire.

2° *Autres actions calorifiques.* — Outre le phénomène de Peltier, il est d'autres actions calorifiques dont les électrodes peuvent être le siège. Des réactions secondaires s'y produisent souvent et sont presque toujours accompagnées de dégagements de chaleur considérables ; un dégagement de gaz occlus par le métal électrolytique peut, au contraire, être accompagné d'une absorption de chaleur : de là des effets variés dont j'ai observé et décrit divers exemples à la fin de ce premier Mémoire.

DEUXIÈME MÉMOIRE.

Phénomènes thermoélectriques et électrothermiques au contact d'un métal et d'un liquide.

Journal de Physique, 1[re] série, t. IX, p. 229-241 et 306-320. — *Séances de la Société française de Physique*, p. 96-104 ; 1889. — Mesure des forces électromotrices thermoélectriques au contact d'un métal et d'un liquide, *Comptes Rendus*, t. XC, p. 917. — Mesure absolue du phénomène de Peltier au contact d'un métal et de sa dissolution, *Comptes Rendus*, t. XC, p. 987 ; 1880.

Après avoir *classé*, dans le Mémoire précédent, les divers phénomènes que l'on peut observer à l'aide du *thermomètre-électrode*, il s'agissait de les soumettre à des mesures précises. Le but spécial du second Mémoire est d'établir, par des mesures absolues, l'existence du phénomène de Peltier à la surface de contact d'un liquide et d'un solide.

A cet effet, j'ai étudié d'abord la grandeur et le signe des forces électromotrices thermoélectriques développées entre un métal et une solution saline, puis la grandeur et le signe du phénomène de Peltier correspondant ; enfin, j'ai mis en évidence la relation numérique qui existe entre les deux sortes de grandeur.

1° *Mesure des forces électromotrices thermoélectriques.* — Les couples que j'ai employés étaient formés de deux fragments d'un même fil de métal vernis, sauf à leur extrémité, et plongeant dans deux tubes à essai verticaux contenant le liquide, unis par un long tube capillaire et maintenus à des températures différentes. La force électromotrice de ces couples était mesurée par une méthode de compensation, à l'aide de l'électromètre capillaire de M. Lippmann.

J'ai trouvé que, pour le cuivre plongé dans un sel du même métal, la force électromotrice thermoélectrique varie proportionnellement à la différence de température des deux cuivres, et que, sauf aux dilutions extrêmes, elle est très sensiblement indépendante de la dilution ou de l'acidité de la liqueur et aussi de la nature du sel de cuivre employé. La même conclusion s'applique au zinc ou au cadmium plongés dans leurs dissolutions et en général à tous les métaux qui ne sont pas attaqués par leurs sels.

Pour tous ces corps, le métal chaud est, à l'extérieur, le pôle positif du couple.

La force électromotrice caractéristique des sels de zinc diffère peu de celle des sels de cuivre. Ainsi s'explique l'invariabilité presque absolue de la force électromotrice de l'élément Daniell aux deux sulfates, quand on change la température du couple.

Pour les métaux altérables au sein de leurs dissolutions, c'est habituellement le métal froid qui, à l'extérieur, est le pôle positif du couple, contrairement à ce qui arrivait avec les métaux précédents. Mais, dans ce cas, il devient difficile de faire la part du phénomène thermoélectrique et du phénomène purement chimique.

2° *Mesure du phénomène de Peltier.* — Quand on emploie un thermomètre métallisé comme électrode, la variation de la température que l'on observe tient à deux causes : 1° le dégagement ou l'absorption de chaleur qui constitue l'effet Peltier ; 2° le dégagement de chaleur résultant du passage du courant dans les couches liquides en contact immédiat avec le réservoir du thermomètre. Les quantités de chaleur mises en jeu sont respectivement proportionnelles à l'intensité du courant pour l'effet Peltier, au carré de l'intensité du courant pour l'effet Joule ; elles sont de même signe l'une et l'autre pour l'électrode positive et de signe contraire pour l'électrode négative. Toutes choses égales d'ailleurs, l'élévation de température du thermomètre électrode observé pendant deux minutes doit être proportionnelle à la chaleur reçue. En désignant par p et par n les élévations de température aux deux électrodes, par i l'intensité du courant, on doit donc avoir :

$$(1) \qquad \begin{cases} p = + ai + bi^2, \\ n = - ai + bi^2. \end{cases}$$

L'expérience établit d'abord qu'on peut représenter fidèlement p et n par les formules (1) avec un même système de valeurs de a et de b pour les deux formules, ce qui justifie les inductions qui servent de base à notre étude. Elle enseigne de plus que, quand on fait varier la dilution de la liqueur ou la nature du sel dissous, le coefficient b change, ce qui doit être, puisque la résistance spécifique du liquide varie, mais le coefficient a ne

change pas. Il s'ensuit que la condition la plus favorable pour obtenir une baisse très notable du thermomètre négatif, c'est d'employer la solution la plus conductrice possible. Dans le cas du cuivre, une solution moyennement concentrée d'azotate de cuivre est celle qui convient le mieux.

Pour transformer les indications thermométriques en indications calorimétriques et obtenir la valeur absolue du phénomène de Peltier, j'ai échauffé le thermomètre à l'aide d'une spirale de fil de maillechort de résistance connue, soigneusement isolée et enroulée directement autour du réservoir. Plaçant alors le thermomètre au sein de la liqueur, dans des conditions aussi voisines que possible de celle des expériences précédentes j'ai déterminé l'élévation de température produite en deux minutes par des courants d'intensité connue, et j'en ai déduit le coefficient de transformation dont j'avais besoin.

3° *Relation du phénomène de Peltier et de la force électromotrice thermoélectrique correspondante.* — En appliquant les principes de la Théorie mécanique de la chaleur aux phénomènes thermoélectriques, Sir W. Thomson a établi la formule

$$\Pi = \frac{T}{J} \frac{dE}{dt}, \qquad (2)$$

dans laquelle H représente la valeur absolue de l'effet Peltier [c'est le coefficient a de notre formule (1) exprimé en valeur calorimétrique], E la force électromotrice thermoélectrique du couple correspondant, T la température absolue, et J l'équivalent mécanique de la chaleur. Remplaçant dans la formule (2) $\frac{dE}{dt}$ par sa valeur déduite des mesures de force électromotrice, j'ai calculé H : les valeurs trouvées pour les sels de cuivre, de zinc et de cadmium ont présenté l'accord le plus satisfaisant avec les valeurs directement observées. Ainsi le but que je poursuivais est atteint de la manière la plus complète.

TROISIÈME MÉMOIRE.

Sur la contraction des dépôts galvaniques et sa relation avec le phénomène de Peltier.

Journal de Physique, 1[re] série, t. X, p. 241-252, et *Séances de la Société française de Physique*, p. 82-93 ; 1881. — Sur le changement de volume qui accompagne le dépôt galvanique d'un métal, *Comptes Rendus*, t. XCII, p. 868 ; 1881.

Les phénomènes calorifiques dont les électrodes sont le siège ont maintenant reçu leur explication complète, mais la contraction des dépôts galvaniques est encore un phénomène isolé. Il convient de l'étudier de plus près et de déterminer, ce que l'on n'avait point fait encore, comment varie la contraction de l'unité de volume du métal, quand on fait varier l'intensité ou plutôt la *densité* du courant qui produit le dépôt. J'appelle *densité du courant* son intensité rapportée à l'unité de surface.

Le premier résultat de cette étude a été de montrer que la contraction galvanique du cuivre diminue avec la densité du courant, qu'elle s'annule et enfin se change en dilatation pour une densité de courant suffisamment faible. Ce changement de signe, difficile à observer dans le cas du sulfate de cuivre, est au contraire très net avec l'azotate de cuivre, plus remarquable encore avec le chlorure de cadmium ou le sulfate de zinc; enfin dans le cas du chlorure de zinc, et dans les limites de densité du courant qui fournissent un dépôt solide et adhérent, on n'observe que la dilatation du dépôt; mais cette dilatation passe visiblement par un maximum, et il est évident, d'après la marche du phénomène, qu'elle se réduirait à zéro et changerait de signe pour des densités de courant suffisamment grandes, si l'on n'atteignait, auparavant, la limite où l'eau se décompose et où le dépôt cesse d'être adhérent.

Bien que les mesures ne permettent pas de calculer avec quelque précision les constantes d'une formule empirique fournissant la représentation complète du phénomène, on voit que la contraction α doit être liée à la densité du courant et, par conséquent, à son intensité par une formule parabolique, telle que

$$\alpha = - mi + qi^2,$$

analogue à celle qui donne les variations de température p de l'électrode négative.

Si l'on remarque, de plus, que la dilatation galvanique s'observe mieux avec l'azotate de cuivre qu'avec le sulfate, avec le zinc qu'avec le cuivre, et qu'il en est de même du refroidissement dû au phénomène de Peltier, on sera naturellement amené à considérer les deux sortes d'actions comme connexes, et à rapprocher l'échauffement de l'électrode négative de sa contraction, son refroidissement de sa dilatation.

On sait que le dissolvant ne joue guère, dans l'électrolyse d'un sel, qu'un rôle inerte. C'est le sel métallique dont les éléments transportent le courant, et il est naturel de penser que les variations de température, affectant la masse de l'électrode et du liquide qui la baigne, tiennent aux dégagements ou aux absorptions de chaleur dont les molécules salines *seules* sont le siège. On peut donc, avec quelque vraisemblance, supposer que le métal, à l'instant où il se dépose, ne possède pas exactement la température de la masse du liquide et de l'électrode. S'il est plus chaud, il se refroidira après son dépôt et comprimera la couche sous-jacente ; s'il est plus froid, il se dilatera et exercera sur elle une traction.

L'un ou l'autre phénomène peut se produire, d'après les lois du phénomène de Peltier, suivant l'intensité du courant qui transporte le métal sur l'électrode négative ; la compression correspondra donc aux grandes intensités du courant, et la dilatation aux petites, comme l'expérience vient justement de nous le montrer.

Ainsi se trouve réalisée, au moins en principe, la synthèse des phénomènes d'ordre calorifique et mécanique, que l'expérience primitive nous présentait en bloc, et que nous avons dû séparer d'abord et analyser patiemment pour en trouver les lois et les relations intimes.

C. — POLARISATION DES ÉLECTRODES ET CONDUCTIBILITÉ DES ÉLECTROLYTES. — APPLICATION DE L'ÉLECTROMÈTRE A L'ÉTUDE DES ÉQUILIBRES CHIMIQUES.

Les phénomènes de l'électrolyse, si intimement liés à la constitution moléculaire des corps, peuvent être examinés sous deux points de vue très différents : le premier et le plus communément adopté consiste à étudier les phénomènes dont les électrodes sont le siège et les produits chimiques qui s'y dégagent ; le second, que j'ai introduit et auquel se rap-

portent la plupart des études qui suivent, considère l'électrolyse au sein même de la masse liquide qui transmet le courant, et s'appuie exclusivement sur des mesures de résistance. On verra, par ce qui suit, quelle est la fécondité de ce point de vue nouveau.

Mon premier mémoire sur l'électrolyse (1882) se rapporte à la fois à la polarisation des électrodes et à la conductibilité des liquides.

Les mémoires suivants, au nombre de cinq, se rapportent aux lois des conductibilités moléculaires, ou à leurs applications (1884-1889).

Le dernier (1894) a pour objet l'étude plus approfondie de la polarisation.

PREMIER MÉMOIRE.

Sur la polarisation des électrodes et sur la conductibilité des liquides.

Journal de Physique, 2e série, t. I, p. 346-364, et *Séances de la Société française de Physique*, p. 52-60. — *Comptes Rendus*, t. XCIV, p. 1243, 1392 et 1882.

Des discussions s'étaient élevées entre les physiciens, au sujet de la conductibilité des liquides. Quand on introduit dans le circuit d'un voltamètre une force électromotrice insuffisante pour produire la décomposition de l'eau, on constate, à l'aide de galvanomètres très sensibles, l'existence d'un courant extrêmement faible. Ce courant a dû traverser l'électrolyte, et, puisqu'on ne constate pas de traces de décomposition, on peut se demander comment l'électricité a été transmise par le liquide. Dans les conditions ordinaires, la conductibilité est *électrolytique*, c'est-à-dire que les éléments dissociés du sel, les *ions* de Faraday, ont convoyé l'électricité d'un pôle à l'autre. Plusieurs physiciens avaient cru que les liquides possédaient aussi une seconde conductibilité, très faible par rapport à la précédente, mais de nature analogue à celle des métaux. Cette conductibilité *métallique* rendait compte du transport d'électricité, non accompagné de décomposition de l'électrolyte pendant la phase de polarisation.

Pour savoir ce qu'il en est, il convenait de mesurer la résistance d'une même colonne liquide pendant l'électrolyse, et dans les conditions où l'électrolyse visible ne peut se produire. J'ai employé, à cet effet, une variante d'une méthode générale, indiquée par M. Lippmann, et qui rend les mesures de conductibilité des liquides absolument indépendantes du phénomène de la polarisation des électrodes.

1° *Polarisation.* — Dans une première série d'expériences, j'ai placé, dans le circuit d'un voltamètre à eau acidulée, 1 élément daniell (1^{volt},09) ou 1 élément zinc-cadmium (0^{volt},365), insuffisants pour décomposer l'eau en oxygène et hydrogène libres et une résistance métallique de 200.000 ohms. J'ai déterminé la polarisation individuelle de chacune des électrodes et l'intensité du courant, à diverses époques après la fermeture du circuit : j'ai ainsi constaté que, au premier instant, le courant traverse le liquide avec la pleine intensité qui conviendrait à la force électromotrice et à la résistance totale employées ; qu'il diminue progressivement à mesure que la polarisation se produit, et tend vers une limite finie qui, dans une de mes expériences, était pratiquement atteinte au bout de deux jours : le courant possédait alors une intensité égale aux 0,17 de celle qu'il aurait eue s'il n'y avait pas de polarisation : un tel courant n'emploierait pas moins de trois ans et demi, pour transporter la quantité d'électricité nécessaire à mettre en liberté 1 gramme d'hydrogène.

2° *Conductibilité.* — J'ai ensuite modifié la disposition de l'expérience, de manière à donner, à la mesure de la conductibilité du liquide, toute la précision désirable. J'ai placé les deux électrodes de platine conduisant le courant dans deux vases séparés et soigneusement isolés, que j'ai fait communiquer par un siphon capillaire de 1 mètre de longueur environ, et j'ai mesuré la différence de potentiel aux deux extrémités du *fil liquide* contenu dans le siphon, à l'aide de deux électrodes parasites, en relation avec les deux mercures de l'électromètre de M. Lippmann.

L'électromètre était ramené au zéro par une force électromotrice compensatrice, de manière à éviter toute trace de polarisation des électrodes parasites.

Pour déterminer, dans ces conditions, la résistance du fil liquide, il suffit de comparer la différence de potentiel aux deux extrémités du siphon à la différence de potentiel aux deux bouts d'une résistance métallique connue.

En opérant ainsi et en intercalant dans le circuit une force électromotrice et une résistance métallique arbitraires, j'ai mesuré la résistance du fil liquide, avec ou sans électrolyse apparente ; dans le second cas, quand la force électromotrice est, par exemple, de 0^{volt},365, la résistance mesurée serait la résistance *métallique* de l'électrolyte : elle devrait être très infé-

rieure à sa résistance *électrolytique* mesurée dans le premier cas, par exemple avec une force électromotrice de 10 volts.

Mais j'ai trouvé les deux résistances parfaitement égales. *L'eau acidulée n'a donc qu'une seule manière de conduire le courant électrique, quels que soient les phénomènes dont les électrodes sont le siège.* Les mots de conductibilité *métallique* et *électrolytique*, en tant qu'appliqués à un même liquide, ont, depuis lors, disparu de la Science.

3° *Cas des mélanges.* — Une seconde partie du Mémoire étend ces conclusions aux mélanges de deux sels métalliques dissous : soit, par exemple, une dissolution de 1 partie, en poids, de sulfate de cuivre et de 9 parties de sulfate de zinc, que l'on électrolyse entre des électrodes de cuivre. On sait qu'un courant peu intense, traversant le mélange, ne dépose que du cuivre ; mais, si l'on augmente progressivement l'intensité du courant, au dépôt brillant de cuivre succède un dépôt rougeâtre et sans adhérence, puis un dépôt noir boueux, enfin un dépôt d'un noir brillant, riche en zinc et un peu adhérent. J'ai mesuré dans ces divers cas la polarisation individuelle des deux électrodes et la conductibilité du liquide. L'électrode positive ne se polarise que faiblement et il en est de même de l'électrode négative, tant que le dépôt de cuivre reste brillant ; mais, dès que le dépôt rouge apparaît, la polarisation devient énergique : elle est plus forte encore avec le dépôt noir brillant. Quant à la conductibilité du liquide, *elle demeure absolument invariable*, malgré la variété des réactions électrolytiques autour de l'électrode négative. *Que le cuivre se dépose seul ou allié à une proportion quelconque de zinc, les deux sels dissous prennent part l'un et l'autre au transport de l'électricité*, et la conductibilité qui en résulte ne dépend exclusivement que de la composition de la liqueur.

DEUXIÈME MÉMOIRE.

Sur la conductibilité électrique des dissolutions salines très étendues.

Annales de Chimie et de Physique, 6e série, t. III, p. 433-501. — *Journal de Physique*, 2e série, t. III, p. 325-355. — *Séances de la Société française de Physique*, p. 52-60 ; 1884. — *Comptes Rendus*, t. XCVII, p. 140 et 362. — Sur le phénomène du transport des *ions* et sa relation avec la conductibilité des dissolutions salines, *ibid.*, p. 797. — Application de la loi de Faraday à la recherche de la conductibilité des dissolutions salines, *ibid.*, p. 918. — Sur la conductibilité des dissolutions aqueuses très étendues, *ibid.*, t. XCIX, p. 30 ; 1884.

La conductibilité électrique des sels dissous dans l'eau varie, avec la concentration, d'une manière extrêmement complexe et différente d'un sel à un autre. On ne possédait à cet égard ni loi générale, ni formule empirique d'une application quelque peu étendue. On conçoit *a priori* que cette conductibilité dépend à la fois de la nature chimique du sel, des hydrates qu'il est susceptible de former et de leur stabilité ; l'expérience établit aussi qu'elle n'est pas sans relations avec quelques-unes des propriétés physiques de la dissolution, en particulier avec son degré de viscosité. Mais la part de ces diverses circonstances n'avait pu être faite jusqu'ici.

1° *Loi générale.* — Il m'a paru qu'il y avait lieu de simplifier d'abord le problème en ne considérant que des dissolutions de propriétés physiques identiques. J'ai donc pris des dissolutions tellement étendues que leur densité et leur viscosité se confondent avec celle de l'eau pure ; leur conductibilité est encore relativement énorme et se mesure aisément par une méthode analogue à celle qui a été employée dans le Mémoire précédent. Elle consiste essentiellement à comparer, à l'aide de l'électromètre de M. Lippmann, les différences de potentiel aux extrémités de deux siphons capillaires, placés dans un circuit unique et contenant chacun l'un des liquides dont on veut comparer les résistances.

En opérant ainsi, j'ai montré d'abord que, quand on prend une dissolution saline déjà étendue et qu'on double la quantité d'eau qu'elle contient, la résistance spécifique de la dissolution se multiplie par un coefficient λ, en général plus petit que 2, mais qui croît avec la dilution, et tend assez rapidement vers la limite 2. A partir d'une dilution suffisante, la con-

ductibilité spécifique c peut donc être considérée comme proportionnelle au poids de sel dissous. J'ai trouvé que, pour les sels anhydres, on a, en désignant par e l'équivalent du sel :

$$c = k\,\frac{p}{e}.$$

Le coefficient k est le même pour tous les sels neutres que je désigne ultérieurement sous le nom de sels normaux. En d'autres termes, *la conductibilité moléculaire de tous ces sels est la même.*

Cette loi, dont l'énoncé se rapproche de la loi de Faraday, a été établie sur de nombreux exemples de sels anhydres appartenant à toutes les catégories. Elle a été étendue aux sels hydratés et, en particulier, aux sulfates, mais seulement comme une loi limite qui s'approche de plus en plus d'être vérifiée quand on emploie des dilutions extrêmes.

2° *Effet de la température.* — Il était assez naturel de penser que, si la loi des conductibilités est exacte à une certaine température, elle ne peut être fausse à une autre ; par conséquent, la variation de la conductibilité de tous les sels neutres en dissolution, par l'effet de la température, doit être la même. Cette variation est, on le sait, fort considérable et, par suite, sa mesure fournit un moyen de contrôle délicat pour éprouver l'exactitude de la loi.

L'expérience a établi que, pour tous les sels neutres, la conductibilité croît proportionnellement à l'élévation de température, de la $\frac{1}{30}$ partie de sa valeur environ par degré centigrade. C'est précisément la quantité dont varie le coefficient de frottement de l'eau pure, d'après les expériences de Poiseuille.

Puisque, d'après la loi que j'ai énoncée, ce sont bien les éléments du sel et non de l'eau qui servent de véhicule à l'électricité, ces éléments sont entraînés d'un pôle à l'autre, au sein de la masse inerte du dissolvant, ce qui ne peut avoir lieu sans frottement. Mais, à la limite de dilution où l'on se trouve, on peut admettre qu'une molécule saline ne rencontre, dans son déplacement, que des molécules d'eau : il est donc tout naturel que le coefficient de frottement de l'eau s'introduise dans ces recherches, et que la conductibilité de la dissolution varie comme le coefficient de frottement.

3° *Relation entre la conductibilité des dissolutions salines et le phénomène du transport des ions.* — La loi des équivalents comporte des exceptions qu'il convient de signaler et d'interpréter. Elles se rattachent au phénomène connu sous le nom de *transport des ions.*

Considérons un voltamètre à lames de platine dont les électrodes sont très écartées, et dont la construction est telle qu'on peut, après l'électrolyse, séparer les liquides qui baignent le pôle positif et le pôle négatif, pour en faire l'analyse. Quand le voltamètre contient, par exemple, une solution de sulfate de potasse, on trouve que la liqueur s'est également appauvrie aux deux pôles, de telle sorte que, si le voltamètre a été divisé en deux moitiés égales et si 1 équivalent de sel a été décomposé, il manque $0^{\text{éq}},5$ de sulfate de potasse de part et d'autre ; à la place, on trouve 1 équivalent d'acide sulfurique autour du pôle positif et 1 équivalent de potasse autour du pôle négatif : 1 équivalent d'oxygène et 1 équivalent d'hydrogène se sont dégagés aux deux pôles. Je désigne une telle électrolyse sous le nom d'*électrolyse normale.* Elle se produit avec la plupart des sels neutres anhydres, surtout dans les dissolutions très étendues.

Supposons maintenant que le voltamètre contienne une solution de nitrate de soude : on trouve que la liqueur s'appauvrit surtout autour du pôle négatif. Quand 1 équivalent de sel a été décomposé, la perte de concentration au pôle négatif correspond à $0^{\text{éq}},614$, et au pôle positif à $0^{\text{éq}},386$ seulement. Une telle électrolyse est, pour moi, une *électrolyse anomale.* Elle se produit avec quelques sels anhydres, mais surtout pour les sels hydratés. Avec ces derniers, l'anomalie diminue d'ordinaire quand la dilution augmente et, dans beaucoup de cas, paraît tendre à s'annuler pour les dilutions extrêmes.

En rapprochant ces faits de la manière dont les divers sels se comportent sous le rapport de leur conductibilité, on reconnaît que la loi que j'ai énoncée est caractéristique des électrolyses normales et s'écarte d'autant plus d'être exacte que l'anomalie de l'électrolyse est plus accusée. Pour les sels qui demeurent anormaux, même aux dilutions extrêmes, la loi des équivalents n'est pas applicable. Les exceptions que j'ai observées rentrent toutes dans cette catégorie.

4° *Application de la loi de Faraday.* — Dans ce qui précède il ne s'agit que des sels neutres proprement dits. Les sels à plusieurs équivalents

d'acide, les sels doubles rentrent aussi dans la loi que j'ai énoncée, mais à une condition : c'est que l'on prenne pour équivalent de ces sels celui qui convient à l'application de la loi de Faraday. Ainsi le bichlorure de platine, le sesquichlorure d'or, le sulfate de peroxyde de fer, sous leurs symboles $PtCl^2$, Au^2Cl^3, $(Fe^2O^3,3SO^3)$ représentent : le premier, 2 équivalents ; les deux derniers, 3 équivalents d'un sel neutre ; c'est-à-dire que les quantités de ces sels, électrolysées dans un circuit contenant un voltamètre à chlorure de potassium KCl, seront respectivement $\frac{1}{2}$ $PtCl^2$, $\frac{1}{3}$ $AuCl^3$, $\frac{1}{3}$ $(Fe^2O^3,3SO^3)$, quand la quantité de chlorure de potassium KCl aura été décomposée. Ce sont précisément les poids de sel qui communiqueront à l'eau distillée la même conductibilité que KCl.

La relation de la loi des conductibilités et de la loi des équivalents électrochimiques tire de ces comparaisons nouvelles une confirmation très importante.

5° *Substances organiques, acides et bases.* — Outre les sels neutres, l'eau dissout un grand nombre de substances, en particulier des acides, des bases et des substances organiques de fonctions chimiques variées.

Les substances organiques, autres que les sels, sont en général isolantes à l'état de pureté, et leurs dissolutions isolent à peu près aussi bien que l'eau elle-même. Leur conductibilité électrique est d'un autre ordre de grandeur que celles que nous considérons dans ce Mémoire, et les méthodes que j'ai appliquées ne se prêtent pas à leur étude.

Restent les acides et les bases dont les dissolutions possèdent souvent une conductibilité très grande. J'ai démontré que les acides et les bases qui ne se combinent pas avec l'eau en s'y dissolvant (acides carbonique et sulfureux, ammoniaque, aniline, etc.) ne possèdent qu'une conductibilité excessivement faible. Au contraire, les acides sulfurique, chlorhydrique, azotique, la potasse, la soude, etc., conduisent mieux que des sels neutres de même équivalent. Mais cette conductibilité varie avec la température et la dilution, d'après des lois complexes qui ne permettent pas de faire rentrer directement ces corps dans la loi des équivalents.

On sait, en effet, qu'un même acide ou une même base forment avec l'eau plusieurs combinaisons définies que l'on a pu souvent obtenir cristallisées. Ces combinaisons sont, en général, assez instables pour se dissocier plus ou

moins complètement, soit par l'addition d'une nouvelle quantité d'eau, soit par une élévation de température. La conductibilité doit éprouver des variations correspondantes, ce qui est conforme à l'observation. Dans des cas particuliers, la mesure de la conductibilité peut même servir à indiquer quel est l'hydrate particulier qui existe dans la dissolution.

6° *Critique des méthodes antérieures; applications.* — Dans le Mémoire détaillé, publié dans les *Annales de Chimie et de Physique*, se trouvent discutées les mesures faites antérieurement sur la conductibilité des dissolutions salines. J'établis que les physiciens qui ont étudié la question avant moi employaient des dissolutions trop concentrées, pour que la loi limite de la conductibilité pût se dégager de leurs expériences; je prouve aussi que les résultats qu'ils ont obtenus ne peuvent être considérés comme rigoureusement corrects, surtout pour les dissolutions étendues de certains sels, tels que les sels d'alumine ou de magnésie, dans lesquels les électrodes métalliques se polarisent avec une grande énergie.

Je signale, d'autre part, les applications pratiques que peut recevoir la mesure des conductibilités, pour reconnaître le degré de pureté d'une eau distillée ou d'un liquide organique altérable. Les moindres traces d'acides ou de sels dissous ou développés dans une liqueur par suite d'altérations spontanées seront sensibles à l'électromètre, dans des conditions où les réactifs ordinaires de la chimie n'indiqueraient absolument rien.

TROISIÈME MÉMOIRE.

Sur la conductibilité électrique des dissolutions salines ou acides de concentration moyenne.

Annales de Chimie et de Physique, 6e série, t. XIV, p. 36. — *Journal de Physique*, 2e série, t. VI, p. 6; t. VII, p. 307 et 311. — *Seances de la Société française de Physique*, p. 153, 1886. — *Comptes Rendus*, t. CII, p. 1097 et 1372; t. CIII, p. 39; t. CIV, p. 2699; 1886-1888.

Mes recherches antérieures sur la loi des conductibilités moléculaires appelaient divers compléments. La loi limite était connue. Par son importance philosophique, aussi bien que par les discussions qu'elle avait soulevées à l'étranger, cette loi méritait d'être à nouveau l'objet d'une étude approfondie.

Comment la conductibilité moléculaire d'un même sel varie-t-elle avec la dilution ? Quelle est la valeur absolue de cette conductibilité pour une température et une dilution déterminées ? Comment la conductibilité d'un mélange dépend-elle des conductibilités de ses éléments, suivant qu'il y a ou qu'il n'y a pas d'action chimique ? Autant de questions d'une importance considérable et qu'il aurait encore convenu d'élucider, quand on n'aurait eu d'autre but que d'écarter les objections possibles et d'asseoir la loi des *conductibilités moléculaires* sur des fondements durables.

1° *Sur la conductibilité du chlorure de potassium dissous.* — Ayant toujours comparé les conductibilités des dissolutions aux conductibilités du chlorure de potassium dissous de même concentration moléculaire, j'étais amené à mesurer en valeur absolue la conductibilité du chlorure de potassium à tous les états de concentration. A cet effet, j'ai d'abord comparé, à la conductibilité du mercure à 0°, la conductibilité d'une dissolution normale de chlorure de potassium aussi à 0° et contenant un équivalent en grammes par litre de dissolution. J'ai ensuite étudié comment varie, entre 0° et 30°, la conductibilité de dissolutions de chlorure de potassium de 3 à 0,001 équivalents par litre.

Les dissolutions contenant moins de 0,1 équivalent par litre se comportent d'une manière particulièrement simple : le coefficient de variation de la conductibilité avec la température est le même pour toutes, et, si l'on désigne par m le nombre d'équivalents de sel par litre, on trouve que la résistance spécifique R_t de ces dissolutions est représentée très exactement par la formule empirique

$$(1) \qquad R_t = 12^{\text{ohms}},332 \, \frac{1}{m} \, \frac{1 + 0,2976 m^{\frac{1}{3}}}{1 + 0,0333 t}.$$

2° *Loi de la conductibilité électrique des solutions salines de concentration moyenne.* — On sait déjà qu'entre 0° et 20° la résistance d'une solution saline étendue est représentée par la formule binôme

$$r_t = r_0 \frac{1}{1 + \alpha t}.$$

Le coefficient α, à partir d'une certaine dilution, souvent assez médiocre, ne diffère pas sensiblement de la valeur limite 0,0333 qui convient aux

liqueurs les plus étendues. Je désigne les dissolutions qui remplissent cette condition sous le nom de *dissolutions de concentration moyenne*.

J'ai étudié plus spécialement quatre sels : les nitrates de potasse et de plomb, les sulfates de potasse et de zinc, et j'ai établi que tous ces sels se comportent comme le chlorure de potassium, c'est-à-dire qu'on peut représenter leurs résistances spécifiques par la formule

$$(2) \qquad R_t = 12^{\text{ohms}},332\,\frac{1}{m}\,\frac{1+A'm^{\frac{1}{3}}}{1+0{,}0333\,t}.$$

Ainsi : 1° *la résistance moléculaire de tous ces sels tend vers une valeur rigoureusement identique* (12^{ohms}, 332 *à* 0) *quand la dilution croît indéfiniment, conformément à la loi énoncée dans mon premier Mémoire.*

2° *L'écart d'un même sel par rapport à la loi des équivalents varie en raison inverse de la puissance* $\frac{1}{3}$ *de la concentration, c'est-à-dire en raison inverse de la distance moyenne de ses molécules.*

3° *Conductibilité des sels anormaux et des acides de concentration moyenne.* — J'ai établi dans mon premier Mémoire la distinction des sels *normaux* (dont la dissolution s'appauvrit également aux deux pôles) et *anormaux*, et limité aux premiers la loi des conductibilités moléculaires. Pour les derniers la résistance spécifique des dissolutions de concentration moyenne varie bien proportionnellement à un facteur $1 + A'm^{\frac{1}{3}}$; mais la limite varie, pour une dilution infinie, d'une espèce de sel à une autre; pour les sels de soude (chlorure, nitrate, sulfate et carbonate) cette limite est supérieure de un dixième à la limite commune caractéristique des sels normaux ; pour les acides sulfurique, azotique et chlorhydrique, elle est plus faible dans un rapport voisin de $\frac{1}{3{,}2}$.

4° *Sur la conductibilité des mélanges sans action chimique et sur la constitution des dissolutions électrolytiques.* — Est-il permis d'assimiler un mélange salin à un conducteur métallique hétérogène, c'est-à-dire d'admettre que les conductibilités moléculaires s'ajoutent sans se modifier réciproquement. Si cette assimilation est légitime en principe, à quelles restrictions est-elle pratiquement soumise ?

On remarquera, en premier lieu, que la conductibilité moléculaire d'un sel dissous varie avec la dilution : la loi énoncée ne serait donc pas applicable à deux dissolutions différemment concentrées d'un même sel ; mais l'expérience prouve qu'elle s'applique à deux dissolutions de sels normaux différents de même concentration moléculaire, pourvu que ces sels ne réagissent pas chimiquement l'un sur l'autre : la conductibilité du mélange se calcule alors par une simple règle de moyenne.

On calcule aussi sans peine la conductibilité moléculaire d'un mélange de deux dissolutions salines normales de concentration différente, pourvu qu'on connaisse la loi de variation de conductibilité de chacune d'elles avec la dilution. Il suffira de supposer que, antérieurement au mélange, l'une d'elles a été diluée, l'autre concentrée de telle sorte que, la quantité d'eau totale demeurant la même, les deux liquides ont été amenés à la même concentration moléculaire. La grandeur et le signe de l'écart entre la conductibilité ainsi calculée et la conductibilité moyenne des liqueurs primitives varie suivant la nature du sel et suivant les dilutions employées.

Si, au lieu de mélanger deux sels normaux, on fait un mélange binaire dont l'un au moins des éléments soit un sel anormal ou un acide, *ce n'est plus pour des dissolutions contenant des équivalents égaux que la conductibilité du mélange est rigoureusement égale à la conductibilité moyenne.* Soit, par exemple, un mélange d'azotate de potasse (sel normal) et d'acide azotique à la température de 14° ; les dissolutions qui *s'équivalent pour la conservation de la conductibilité* contiendront respectivement 1 équivalent de sel et $\frac{1}{3,359}$ équivalents d'acide. Il est à remarquer que ces dissolutions *s'équivalent aussi pour la loi des conductibilités moléculaires*, c'est-à-dire que, à la limite de dilution, $\frac{1}{3,359}$ équivalents d'acide azotique à la température de 14°, se conduisent comme 1 équivalent de sel neutre. On peut exprimer cette double équivalence en disant que le nombre des *molécules électrolytiques* est le même dans les deux dissolutions considérées.

Comment sont constituées ces molécules électrolytiques ? M. Arrhenius, qui a constaté, par rapport aux mélanges de deux acides, des faits de l'ordre de ceux que je décris ici plus complètement, a admis que ces molécules peuvent résulter d'une polymérisation plus ou moins complète de la molécule chimique ; j'ai, de mon côté, supposé qu'elles contiennent les élé-

ments de la molécule chimique associés à un plus ou moins grand nombre de molécules d'eau, ce qui me paraît une expression plus directe des faits expérimentaux. Sans attacher à ces spéculations plus d'importance qu'il ne convient, on remarquera que l'hypothèse de M. Arrhenius et la mienne suffisent, chacune de son côté, à interpréter à la fois le phénomène du transport des ions, la loi des conductibilités moléculaires et celle des mélanges, sans faire intervenir aucune propriété nouvelle de la matière ou de l'électricité.

5° *Effet des impuretés de l'eau distillée.* — Une dernière question élucidée dans ce Mémoire est celle de l'effet propre de l'eau distillée dans l'évaluation de la conductibilité des sels à un état de dilution extrême.

La nature des impuretés introduites par l'eau étant, de soi, inconnue, il résulte de ce qui précède qu'*il n'y a aucun procédé de calcul légitime* pour déduire, de la conductibilité mesurée d'une dissolution saline, la conductibilité moléculaire du sel dissous, dès que la conductibilité de la dissolution est voisine de la conductibilité de l'eau distillée. C'est pourquoi je n'ai jamais employé de concentrations inférieures à 0,001 équivalent en grammes par litre.

Les arguments à l'encontre de la loi des conductibilités moléculaires tirés d'expériences où cette précaution n'a pas été observée sont donc absolument sans valeur.

QUATRIÈME MÉMOIRE.

Application de l'électromètre à l'étude des équilibres chimiques.

Annales de Chimie et de Physique, 6e série, t. XIV, p. 74. — *Journal de Physique*, 2e série, t. VII, p. 370. — *Comptes Rendus*, t. CIV, p. 1789 et 1839; 1887-1888.

Dans le Mémoire précédent, j'ai montré comment on peut calculer la conductibilité d'un mélange d'électrolytes qui n'exercent pas d'action chimique l'un sur l'autre.

Ces calculs résolvent en principe le problème de l'application de l'électromètre à l'étude des réactions chimiques. En effet, puisque l'on sait trouver la conductibilité x dans l'hypothèse où il n'y a pas de réaction entre les corps mêlés, on n'aura qu'à mesurer la conductibilité réelle C du mélange

pour s'assurer si une réaction se produit ou s'il ne s'en produit pas. Si l'on observe une différence, même légère, entre C et x, c'est le signe certain d'une réaction dont l'intensité est d'ailleurs grossièrement proportionnelle à la différence $C - x$.

Le Mémoire actuel a pour objet l'étude d'un certain nombre de cas où il est possible d'aller plus loin et de calculer, avec une approximation assez grande, la proportion dans laquelle les éléments du mélange réagissent.

1° *Double décomposition de sels neutres.* — Soit, par exemple, un mélange à équivalents égaux de sulfate de zinc et d'azotate de potasse. On peut admettre que la réaction a lieu suivant la formule

$$\mathrm{ZnO,SO^3 + KO,AzO^5} = (1-y)\,[\mathrm{ZnO,SO^3 + KO,AzO^5}] \\ + y\,[\mathrm{KO,SO^3 + ZnO,AzO^5}].$$

Connaissant les conductibilités des quatre sels au degré de dilution employé, on en déduit d'abord celles des deux mélanges binaires; on calcule ensuite y sans difficulté.

2° *Formation de sels doubles.* — On mêle deux dissolutions de sels neutres susceptibles de former un sel double, par exemple $\mathrm{ZnO,SO^3}$ et $\mathrm{KO,SO^3}$: il s'agit de trouver la quantité de sel double contenue dans la liqueur. Une difficulté en apparence insurmontable, c'est que, le sel double n'existant pas en dissolution *pure*, mais seulement mêlé aux sels simples qui lui donnent naissance, on ne connaît pas sa conductibilité. Toutefois, on sait, par les Mémoires précédents, qu'un sel double, *en tant qu'il constitue une molécule électrolytique distincte*, doit se conduire, en dissolution très étendue, comme une seule molécule d'un sel simple, c'est-à-dire que $[\mathrm{KO,SO^3 + ZnO,SO^3}]$ à l'état de sel double se conduit comme le mélange $\dfrac{\mathrm{KO,SO^3 + ZnO,SO^3}}{2}$. On peut, au premier degré d'approximation, étendre cette relation aux dissolutions de concentration moyenne, ce qui fournit la solution immédiate du problème.

On trouve ainsi que la proportion de sel double, toujours très faible, est augmentée par la présence d'un excès de sulfate de zinc, et tend vers zéro quand la dilution croît indéfiniment.

3° *Formation des sels acides. Exemple du bisulfate de potasse.* — Le cas du mélange d'un acide et d'un sel neutre est l'un des plus délicats que l'électromètre permette d'aborder. Nous savons, en effet, qu'une molécule chimique d'un acide tel que l'acide sulfurique, par exemple, représente plusieurs molécules électrolytiques, et le calcul de la proportion y de sel acide n'est plus abordable que par une méthode d'approximations successives.

J'ai démontré : 1° que la proportion y de sel acide tend vers zéro quand la dilution croît indéfiniment; 2° qu'elle croît à mesure que la température s'élève, tout au moins jusqu'à 35° ; 3° qu'elle croît aussi par l'addition au mélange à équivalents égaux d'un excès de l'un quelconque des deux sels composants. Le premier et le troisième résultat avaient été démontrés par M. Berthelot, comme conséquence de l'étude calorimétrique de dissolutions dix fois plus concentrées que les miennes ; le deuxième est nouveau et s'accorde avec le fait connu qu'on a recours à des dissolutions *chaudes* et concentrées pour faire cristalliser le bisulfate de potasse.

La concordance des résultats fournis par deux méthodes aussi différentes que celles du calorimètre et de l'électromètre est un sûr garant de l'exactitude de cette dernière. La méthode électrométrique s'applique sans restriction précisément dans le cas où la méthode calorimétrique devient illusoire à cause de l'excessive dilution des liqueurs, ou inapplicable à cause de la température trop élevée à laquelle la réaction se produit.

L'invitation adressée aux jeunes chimistes, à la fin de mon Mémoire, a été entendue par plusieurs. Nous signalerons par ordre de date, comme applications de la méthode électrométrique : 1° plusieurs Mémoires de M. *Foussereau* sur les réactions lentes; 2° les travaux de M. *Negréano* sur l'éthérification ; 3° enfin, ceux de M. *Daniel Berthelot* sur les conductibilités des acides organiques et de leurs sels, et sur la neutralisation des acides et des bases.

CINQUIÈME MÉMOIRE.

Sur la conductibilité de l'acide azotique et sur une généralisation de la loi des conductibilités moléculaires.

Mémoires publiés par la Société philomatique à l'occasion du Centenaire de sa fondation, p. 137. — *Journal de Physique*, 2e série, t. VII, p. 526. — *Séances de la Société française de Physique*, p. 197, 1888. — *Comptes Rendus*, t. CVI, p. 595 et 654; 1888.

La loi des conductibilités moléculaires, que j'ai démontrée dans le cas de dissolutions aqueuses, paraît s'appliquer sans restrictions nouvelles à toute espèce de dissolvants. *Toute molécule électrolytique* M *possède dans un dissolvant donné* C *une même conductibilité électrique, caractéristique du dissolvant, pourvu qu'on n'introduise la substance étrangère qu'en quantité assez minime pour ne pas altérer sensiblement la densité de* C.

Il faut, bien entendu, distinguer entre la molécule électrolytique M du corps dissous et la molécule chimique m de la substance A ajoutée au dissolvant C, puisque A et C peuvent, suivant les cas, réagir l'un sur l'autre, d'après des lois que l'électromètre permettra d'ailleurs de découvrir.

Cette généralisation de la loi des conductibilités moléculaires est la conséquence d'une étude sur la conductibilité des sels, des acides et de l'eau elle-même dissous dans l'acide azotique fumant.

L'avidité de cette substance pour l'eau, l'odeur suffocante et l'action corrosive de ses vapeurs exigeaient l'emploi d'un appareil fermé pour la mesure des résistances. Cet appareil, qui pourra rendre des services dans tous les cas analogues, permet, grâce à un artifice de construction, l'emploi des flacons électrodes comme prises de potentiel, et, par suite, le mode de mesure employé dans tous mes travaux antérieurs.

A. — L'acide azotique fumant AzO^5,HO, contenant un léger excès d'eau (0,1 à 0,25HO), est un corps très faiblement conducteur : on sait qu'il dissout aisément et en abondance les azotates alcalins ; ces dissolutions, même quand elles ne contiennent que quelques centièmes d'équivalent de sel par équivalent d'acide, sont beaucoup plus conductrices que le dissolvant et l'on vérifie sur ces dissolutions très étendues :

1° *Que les accroissements de conductibilité sont, pour un même sel, proportionnels aux poids de sel dissous ;*

2° *Qu'ils sont, pour des poids égaux des divers azotates alcalins, en*

raison inverse de leurs équivalents, c'est-à-dire que la conductibilité moléculaire de ces divers azotates dissous dans l'acide azotique est la même ;

3° *Que la conductibilité moléculaire des azotates alcalins dissous dans l'acide azotique s'écarte peu de la conductibilité des mêmes sels en dissolution aqueuse très étendue.*

L'analogie des deux sortes de dissolutions se poursuit, d'ailleurs, jusque dans les exceptions apparentes à la loi des conductibilités moléculaires.

B. — L'addition d'eau à l'acide azotique fumant produit dès l'abord une augmentation de conductibilité sensiblement proportionnelle à la quantité d'eau ajoutée jusque vers $AzO^5,4HO$.

Si l'on prolonge, par extrapolation, la courbe des conductibilités jusqu'à AzO^5,HO, on trouve que la conductibilité de cet acide, exactement monohydraté, est presque nulle. La conductibilité de l'acide azotique plus étendu est donc liée à l'existence de molécules électrolytiques résultant de la combinaison des corps AzO^5,HO et HO qui, par eux-mêmes, ne sont pas des électrolytes.

La marche des conductibilités, la manière dont une électrode de platine se polarise dans ces diverses solutions, prouvent que, de AzO^5,HO à $AzO^5,4HO$, la liqueur contient, en proportion régulièrement croissante, un même électrolyte qui ne peut être que $AzO^5,4HO$ lui-même ou un acide encore plus hydraté.

Les conclusions relatives aux liqueurs plus étendues ne sont pas susceptibles d'être présentées avec la même netteté. On reconnaît cependant, dans l'électrolyse des dissolutions d'acide azotique, trois phases, caractérisées par la valeur de la force électromotrice de polarisation, ainsi que par la nature des produits de l'électrolyse : la première de AzO^5,HO à $AzO^5,4HO$; la seconde, de $AzO^5,4HO$ à la liqueur de conductibilité maximum ; la troisième de cette dernière liqueur jusqu'aux dissolutions les plus étendues.

SIXIÈME MÉMOIRE.

Remarques sur la conductibilité et le mode d'électrolyse des dissolutions concentrées d'acide sulfurique.

Comptes Rendus, t. CVIII, p. 303 ; 1889.

L'étude des conductibilités des dissolutions concentrées d'acide sulfurique montre un minimum très net pour $SO^3,2HO$. Cet hydrate est carac-

térisé par tout un ensemble de propriétés physiques, qui permettraient d'en affirmer l'existence, alors même qu'on ne l'aurait pas obtenu cristallisé.

Les dissolutions plus ou moins concentrées que $SO^3,2HO$ doivent être considérées comme des dissolutions de cet hydrate soit dans $SO^3,2HO$, soit dans l'eau en excès, tout au moins jusque vers $SO^3,6HO$ ou $SO^3,7HO$. Le mode normal d'électrolyse de $SO^3,2HO$ paraît être le dédoublement en hydrogène et radical électronégatif SO^3,HO^2 qui, lui-même, éprouve en présence de l'eau une décomposition secondaire en acide sulfurique et eau oxygénée. L'eau oxygénée qui apparaît autour du pôle positif serait donc un produit *normal* de cette électrolyse.

SEPTIÈME MÉMOIRE.

Sur les capacités de polarisation.

Annales de Chimie et de Physique, 7e série, t. III, p. 145. — *Annales télégraphiques*, 3e série, t. XXII, p. 72. — *Journal de Physique*, 3e série, t. III, p. 371 et 498. — *Séances de la Société française de Physique*, p. 189, 1893 ; p. 169, 172 et 136, 1894. — *Comptes Rendus*, t. CXVI, p. 628 et 694 ; t. CXVII, p. 222 ; t. CXVIII, p. 918, 1196 ; 1893-1894.

On a envisagé la polarisation des électrodes tantôt comme un phénomène purement physique, tantôt comme le résultat d'une altération chimique des surfaces.

M. Berthelot, après avoir montré que la chaleur de formation des hydrures de platine est considérable, a émis dès 1882 cette idée, en opposition avec ce qu'on avait cru jusqu'alors, que l'électrolyse de l'eau sans dégagement de gaz, entre des électrodes de platine, peut se produire pour des forces électromotrices très faibles, peut-être même infiniment petites. Il pense que les phénomènes de polarisation sont la conséquence de cette électrolyse.

A la même époque (premier Mémoire, p. 19) j'ai montré que la polarisation est, non la conséquence directe et immédiate d'une différence de potentiel établie entre les électrodes, mais le résultat progressif du passage d'un courant qui traverse l'électrolyte suivant les mêmes lois que les courants produisant l'électrolyse visible.

Dans le Mémoire actuel j'étudie, par des méthodes très simples, le courant de charge ou de décharge d'un voltamètre polarisé, courant que l'on com-

pare d'ordinaire au courant de charge ou de décharge d'un condensateur, d'où la notion de *capacités de polarisation* d'un voltamètre et d'une électrode unique.

Une électrode qui se polarise ou se dépolarise est en effet comparable à un condensateur, mais, comme l'a montré M. Blondlot : 1° à un condensateur qui fuit; 2° à un condensateur dont la capacité, au lieu d'être invariable comme celle d'un condensateur à lames d'air, croît, au contraire, rapidement avec la force électromotrice de polarisation. Après avoir retrouvé, par des voies différentes, les lois énoncées à ce sujet par M. Blondlot, j'ai montré que l'accroissement apparent de capacité d'une électrode polarisée, avec la force électromotrice, s'explique, au moins en partie, par la production de couples locaux entre les parties plus ou moins altérées de l'électrode et le métal sous-jacent. Ces couples locaux, dont j'avais déjà invoqué l'existence dans mon premier Mémoire, dépensent sur place une partie de l'énergie électrique, qui se transforme en chaleur et ne sera pas récupérée dans la décharge.

J'ai montré, en outre, l'importance des phénomènes *résiduels*, dont M. Blondlot ne s'était pas occupé, et prouvé qu'ils ne peuvent être expliqués que par de véritables altérations chimiques. Une électrode polarisée est donc, si l'on veut, un condensateur qui fuit doublé d'un accumulateur, c'est-à-dire qu'une certaine quantité d'énergie d'origine électrique y est emmagasinée sous forme de composés chimiques : ceux-ci restitueront ultérieurement cette énergie sous forme électrique, au fur et à mesure de leur décomposition. Ainsi tombe la barrière artificielle établie par nos devanciers entre les accumulateurs proprement dits à lames de plomb et les voltamètres polarisés.

Une place spéciale est réservée dans ce Mémoire aux électrodes de mercure, dont la polarisation s'accompagne des remarquables phénomènes électro-capillaires découverts et étudiés par M. Lippmann. Après avoir étudié expérimentalement la capacité de l'électromètre capillaire, dont j'ai rattaché les lois à la théorie de M. Lippmann, j'ai étudié de plus près la capacité d'électrodes de mercure immobiles, et montré qu'elles ne forment pas exception, et que l'altération chimique des surfaces joue, ici comme ailleurs, un rôle dont on ne peut méconnaître l'importance.

D. — RECHERCHES SUR LES DIÉLECTRIQUES ET EN PARTICULIER SUR LE MICA.

On admet, depuis Faraday, que, si l'on remplace la lame d'air d'un condensateur plan par une lame isolante solide ou liquide, la charge du condensateur se trouve multipliée par un coefficient spécifique $k > 1$ qu'on nomme *pouvoir inducteur spécifique* ou *constante diélectrique* et qui, d'après Maxwell, devrait être égal au carré de l'indice de réfraction.

Gaugain ayant établi que la charge d'un condensateur à lame diélectrique est, en général, fonction du temps, on a attribué la variation de la charge à des causes perturbatrices plus ou moins bien définies (*conductibilité*, *pénétration des charges*), et les expérimentateurs ont désormais cherché à s'en affranchir par l'usage de fréquentes inversions de potentiel (emploi de la bobine de Ruhmkorff, des oscillations hertziennes). Suivant l'état des substances étudiées, les expériences ont tantôt infirmé, tantôt vérifié d'une manière plus ou moins grossière, la relation proposée par Maxwell.

Ayant en vue d'éclaircir cette question controversée et confuse, ainsi que d'autres plus ou moins connexes, j'ai pensé qu'il y aurait intérêt à reprendre *ab ovo* l'étude des diélectriques, en m'astreignant à ne faire usage que de méthodes d'une extrême simplicité théorique.

J'ai borné d'abord mon étude au mica muscovite employé à la fabrication des condensateurs étalons. J'ai ensuite examiné les propriétés de divers corps médiocrement isolants soit liquides, soit solides.

PREMIER MÉMOIRE.

Sur les condensateurs en mica.

Journal de Physique, 2e série, t. IX, p. 288. — *Société française de Physique*, p. 137, 1890. *Comptes Rendus*, t. CX, p. 846; p. 1890.

On explique souvent les décharges résiduelles des condensateurs par une pénétration plus ou moins profonde, dans la masse du diélectrique, des électricités opposées des armatures. S'il en était ainsi et si l'on disposait un condensateur suffisamment mince en communication permanente avec les deux pôles d'une pile, les électricités, cheminant dans la masse du diélectrique, finiraient par se réunir, et, au bout d'un temps suffisant, un

courant uniforme traverserait le circuit métallique du condensateur. L'intensité de ce courant serait, toutes choses égales d'ailleurs, proportionnelle à la surface des armatures.

Pour savoir ce qu'il en faut penser, j'ai employé un condensateur étalon de M. Carpentier : j'ai introduit, entre le condensateur et la pile, une résistance en graphite très considérable et mesuré, à l'aide de l'électromètre capillaire, la différence de potentiel aux deux extrémités de cette résistance, proportionnelle, à chaque instant, à l'intensité du courant dans le circuit conducteur. Cette intensité, toujours considérable au début, tend, en général, vers une limite finie excessivement faible, *d'ailleurs indépendante de la capacité prise sur l'étalon, c'est-à-dire de la surface des armatures:* ce courant limite tient donc exclusivement au défaut d'un isolement *absolu* des fils et de l'électromètre, non au passage de l'électricité *à travers* le diélectrique. La *pénétration de l'électricité* n'a donc pas d'effet mesurable. Si l'on voulait attribuer au mica une résistance spécifique proprement dite, celle-ci ne saurait être inférieure à $3{,}19.10^{19}$ ohms. Ce serait la résistance d'une colonne de mercure de 1 millimètre carré de section, et de longueur telle que la lumière, se propageant dans le vide, mettrait plus de 3000 ans à se transporter d'une extrémité à l'autre de la colonne.

La charge et la décharge résiduelles d'un condensateur en mica ne paraissent pas susceptibles d'une explication simple, fondée sur l'assimilation *directe* du diélectrique solide à un conducteur polarisable. Mais on peut signaler l'analogie étroite de ces phénomènes avec les phénomènes résiduels qui accompagnent la déformation d'un solide élastique (*élasticité résiduelle*), ou l'aimantation des substances douées de pouvoir coercitif.

DEUXIÈME MÉMOIRE.

Étude des propriétés diélectriques du mica.

Annales de Chimie et de Physique, 6e série, t. XXIV, p. 391. — *Séances de la Société française de Physique*, p. 191, 1890 et p. 242, 1891. — *Annales Télégraphiques*, t. XIX, 1891. — *Comptes Rendus*, t. CX, p. 1362; t. CXII, p. 931 et 1310; 1890-1891.

Ce Mémoire se divise en deux parties :

Dans la première, j'ai étudié les courants de charge et de décharge des condensateurs étalons de grande capacité;

Dans la seconde, j'ai opéré sur des lames de mica que j'ai armées moi-même, et dont j'ai mesuré là constante diélectrique et les résidus. Comme

corollaire, j'ai indiqué quelques règles nouvelles relatives à la construction des condensateurs étalons.

I. — Étude des condensateurs étalons.

Pour étudier le résidu d'un condensateur étalon, il est indispensable de se placer dans des conditions d'une extrême simplicité. Je suppose :

1° Qu'un condensateur dont les deux armatures étaient en communication depuis un temps illimité est placé, à un moment donné, dans le circuit d'une pile impolarisable, et que la résistance totale de la pile et du circuit métallique est négligeable ;

2° Qu'un condensateur chargé, pendant un temps illimité, par une pile constante, est fermé sur lui-même, à un moment donné, par un circuit métallique de résistance négligeable.

Je détermine, dans les deux cas, la variation de la charge du condensateur à une époque arbitrairement choisie, et je prouve que la charge absorbée dans le premier cas, entre θ et $\theta + t$, est intégralement restituée dans le second entre les mêmes limites de durée : tous les résidus partiels sont donc égaux, et il en est de même du résidu total, c'est-à-dire que la totalité de la charge reçue par le condensateur est, en définitive, restituée par lui sans aucune perte.

Les méthodes que j'ai employées consistent à emmagasiner dans un condensateur auxiliaire B la charge absorbée ou restituée entre θ et $\theta + t$ par le condensateur A que l'on étudie (ou une charge proportionnelle). On mesure la charge de B en déchargeant ce condensateur sur un électromètre capillaire de M. Lippmann, calibré à cet effet. Ces méthodes offrent l'avantage d'une sensibilité invariable dans toute la série des expériences.

Celles-ci ont porté sur des durées variant de 0^s,002 à 4000 secondes. Pour les durées les plus courtes, j'ai fait usage de commutateurs et d'interrupteurs automatiques réglés par un pendule de torsion, qui se prête avec toute la précision désirable à la réalisation des diagrammes de commutation les plus compliqués.

En résumé, le résidu formé ou restitué entre t et $t + \theta$ s'est trouvé représenté par une formule à deux constantes

$$(R)_{\theta}^{\theta+t} = A\left[(t+\theta)^{c} - \theta^{c}\right] \qquad (1)$$

qui, étant vraie quel que soit θ, peut être étendue à $\theta = 0$.

Le résidu total de 0 à t est donc

(2) $$R_0^t = At^c.$$

On trouve qu'il ne forme jamais qu'une très petite fraction de la charge principale.

II. — Constante diélectrique du mica.

1° *Constante diélectrique.* — Des méthodes calquées sur celles qui ont servi à l'étude des condensateurs étalons permettent de mesurer la charge principale ou les résidus d'une lame de mica unique.

Les lames des condensateurs étalons sont armées de feuilles d'étain qui sont collées au mica par un peu de vernis à la gomme laque. Ayant essayé de mesurer la constante diélectrique de lames ainsi préparées, j'ai dû bien vite y renoncer, leur capacité variant dans un rapport considérable sous l'effet d'une pression extérieure et paraissant parfois presque indépendante de l'épaisseur.

Tous ces inconvénients ont disparu en employant, au lieu de lames étamées, des lames de mica argentées sur leurs deux faces par le procédé Martin. La pression est sans influence sur ces lames, et leur capacité varie exactement en raison inverse de l'épaisseur : le mica présente donc, à la température ordinaire, une constante diélectrique bien déterminée, que j'ai trouvée égale à 8. On retrouve le même nombre en remplaçant l'argent par du mercure, ou même par des armatures d'étain, mais à la condition d'établir la continuité entre l'étain et le mica par un liquide faiblement conducteur.

2° *Application à la construction des étalons de capacité.* — Les résultats incohérents et beaucoup trop faibles obtenus par le montage ordinaire à l'étain s'expliquent par la présence, entre le métal et le mica, de minces couches d'air, qui équivalent électriquement à une augmentation huit fois plus forte de l'épaisseur du mica.

Sur mes indications, M. Carpentier remplace désormais, dans la construction des étalons, les lames étamées par des lames argentées. Ces appareils sont ainsi devenus moins coûteux et plus portatifs ; ils offrent surtout plus de garanties au point de vue de leur conservation et de l'invariabilité de leur capacité.

3° *Résidus.* — La loi générale du résidu est la même pour les lames argentées que pour les étalons étudiés précédemment.

Il en résulte que la valeur trouvée ci-dessus pour la constante diélectrique ne serait que fort peu diminuée, si on la rapportait fictivement à une durée de charge nulle.

Si les lames argentées ont été mal préparées ou chauffées trop longtemps, elles offrent un résidu très fort, d'origine presque exclusivement superficielle, car un simple lavage des bords, suivi d'une dessiccation modérée à l'étuve, le réduit à presque rien. Il semble toutefois qu'il y ait, pour chaque lame, un certain résidu minimum d'origine profonde, car on peut accroître l'importance relative des bords (soit en subdivisant la lame ou en y pratiquant des indentations), sans modifier beaucoup la valeur proportionnelle du résidu minimum.

4° *Effet de la température.* — Il était particulièrement intéressant de savoir ce que deviennent la constante diélectrique et les résidus quand on fait varier la température dans des limites très larges.

De 100 à 300°, on ne rencontre pas de difficultés bien graves. Mais, au-delà de 300°, l'argenture est rapidement attaquée au contact de l'air, et j'ai dû la protéger par une couche épaisse de cuivre électrolytique, ce qui m'a permis de pousser les mesures jusqu'au voisinage de 400°.

J'ai constaté ainsi qu'au-dessus de 200° les lames argentées acquièrent une *conductibilité superficielle*, qui croît avec le temps et d'autant plus vite que la température est plus élevée. Cette conductibilité est liée à une altération superficielle du mica, car elle se conserve partiellement à froid, et on la fait disparaître par des lavages.

Quant aux résidus, ils n'ont de signification absolument précise que dans les limites de température où il n'y a pas de conductibilité appréciable. Ils croissent rapidement au-dessus de 100°, mais le coefficient c de l'exponentielle (2) est tel que la valeur totale du résidu au bout de $0^s,1$, par exemple, n'est toujours qu'une fraction insignifiante de la charge.

5° *Invariabilité de la constante diélectrique.* — On peut toujours réduire suffisamment la durée des expériences, pour avoir le droit de faire abstraction de la conductibilité, dont l'effet est proportionnel au temps. En étudiant dans ces conditions la charge totale d'une lame argentée, même

au voisinage de 400°, on trouve pour la charge limite, rapportée fictivement à une durée nulle, une valeur invariable qui se confond, au degré de précision des mesures, avec la charge limite mesurée à froid.

Ainsi, par ces expériences, la constante diélectrique du mica, rapportée fictivement à une durée nulle, se révèle comme un élément d'une remarquable fixité, que des variations de la température de 300° à 400° altèrent fort peu, tandis que, dans le même intervalle, les résidus varient dans un rapport énorme.

En ce qui concerne la relation de Maxwell : $k = n^2$, il ressort de l'ensemble de ce travail qu'*elle ne s'applique pas au mica*, même de loin, quelque faible que l'on suppose la durée de charge.

TROISIÈME MÉMOIRE.

Sur la coexistence du pouvoir diélectrique et de la conductibilité électrolytique.

Annales de Chimie et de Physique, 6e série, t. XXVII, p. 62. — *Journal de Physique*, 3e série, t. I, p. 445. — *Séance de la Société française de physique*, p. 244 ; 1892. — *Comptes Rendus*, t. CXIV, p. 533 et 421 ; t. CXV, p. 554 et 804 ; 1892.

Beaucoup de corps isolants à froid deviennent des électrolytes à une température suffisamment élevée. Comment se fait la transition ? Y a-t-il, à partir d'une certaine température, coexistence du pouvoir diélectrique et de la conductibilité électrolytique et quels en sont les effets ? Telles sont les questions auxquelles j'ai essayé de répondre dans ce mémoire. J'y suis parvenu par l'emploi des mêmes méthodes et des mêmes appareils qui m'avaient servi, dans l'étude des propriétés diélectriques du mica, à séparer les effets du pouvoir diélectrique et de la conductibilité superficielle.

J'ai d'abord constaté que tous les diélectriques liquides possèdent une conductibilité proprement dite, mais qui, pour les divers échantillons d'une même substance, varie dans des limites assez larges, tandis que la constante diélectrique est à peu près invariable. La conductibilité mesurée est donc attribuable, au moins en grande partie, à la présence d'impuretés, de traces de substances conductrices dissoutes dans le corps isolant, qui, tout en communiquant à celui-ci une conductibilité aisément mesurable, altèrent à peine sa constante diélectrique.

Je me suis ensuite adressé à des corps solides.

La glace possède, au voisinage de 0°, une conductibilité très faible par rapport à celle de l'eau liquide, trop grande cependant pour que mon procédé de mesure simultanée de la constante diélectrique et de la conductibilité lui soit applicable. Mais toute difficulté disparaît à — 23°. A cette température, j'ai trouvé pour la constante diélectrique de la glace la valeur 78,8, trente-cinq fois supérieure à celle qui caractérise par exemple la benzine. Cette valeur énorme coïncide, à peu près, avec celle que d'autres expérimentateurs ont assignée à la constante diélectrique de l'eau. Les changements d'état paraissent sans effet sensible sur la constante diélectrique. Nous avions déjà constaté, avec le mica, que des variations énormes de la température sont aussi à peu près sans effet.

Les sels solides, à une température suffisamment au-dessous de leur point de fusion, peuvent aussi être étudiés par ma méthode. Leur constante diélectrique est du même ordre que celle du verre, par exemple. La coexistence de la conductibilité et du pouvoir diélectrique est ici d'autant plus remarquable que la conductibilité ne peut cette fois être attribuée à des impuretés. Ce sont bien des molécules salines qui possèdent simultanément les deux propriétés considérées jadis comme incompatibles.

E. — MÉMOIRES DIVERS SUR L'ÉLECTRICITÉ.
(En collaboration.)

Nouvelle méthode pour la mesure de la conductibilité des sels fondus.
(En commun avec M. L. Poincaré.)

Annales de Chimie et de Physique, 6ᵉ série, t. XVII, p. 52. — *Journal de Physique*, 2ᵉ série, t. VIII, p. 368. — *Comptes Rendus*, t. CVII, p. 88 et 332 ; 1888-1889.

Au moment où ces recherches ont été entreprises, on ne possédait qu'un petit nombre de mesures absolues, relatives à la conductibilité des sels fusibles à basse température. Les meilleures, dues à M. Foussereau, ne comportaient pas une approximation supérieure à $\frac{1}{20}$.

Nous avons essayé d'appliquer au cas des sels fondus la méthode électrométrique, telle que je l'ai décrite et pratiquée dans mes Mémoires antérieurs. Les principales difficultés à vaincre consistaient, d'une part, dans la conductibilité propre que le verre acquiert à haute température ;

d'autre part, dans le ehoix et la disposition d'éleetrodes parasites impolarisables dans les conditions de l'expérience. Nous sommes parvenus à surmonter ees difficultés, la première en ehauffant au bain d'air les tubes à résistance, la seeonde en établissant la communication de mes flacons éleetrodes avec les tubes à résistance par l'intermédiaire de mèehes d'amiante imbibées, sous une pression eonvenable, d'une dissolution du sel que l'on étudie; ces mèches d'amiante se trouvent ainsi imprégnées de dissolution saline à leur partie supérieure, de sel fondu à leur partie inférieure, et elles possèdent une eonductibilité suffisante pour établir la communieation.

Les expériences ont pu être poussées jusqu'au-delà de 500°; leur préeision peut être évaluée à $\frac{1}{200}$. On s'est borné à l'étude de deux sels : l'azotate de potasse, l'azotate de soude et leurs mélanges.

Nous avons prouvé :

1° *Que la conductibilité des sels fondus étudiés est bien représentée par une fonction linéaire croissante de la température;*

2° *Que la conductibilité des mélanges d'azotate de potasse et de soude peut être exactement calculée par une simple règle de moyenne.* On sait qu'il en est de même de la eonductibilité d'un mélange de deux dissolutions salines de même eoncentration sans action chimique l'une sur l'autre.

Ce Mémoire a servi de point de départ aux reeherches entreprises à mon laboratoire par M. L. Poincaré, mon élève, *Sur la conductibilité et l'électrolyse des sels fondus*. Dans ce travail, qui lui a valu le titre de docteur, M. Poincaré a généralisé les lois précédentes, en étudiant toute une série de sels fusibles au-dessous de 1000°; il a montré notamment que, quand la conduetibilité d'un mélange de sels fondus s'écarte de la moyenne calculée, c'est le signe d'une réaction chimique, dont on peut fixer les limites d'après les règles que j'ai établies dans mon Mémoire : *Sur l'application de l'électromètre à l'étude des équilibres chimiques.*

Sur l'emploi des courants alternatifs pour la mesure des résistanees liquides. (En commun avec M. Foussereau.)

Comptes Rendus, t. CI, p. 373. — *Journal de Physique*, 2e série, t. IV, p. 419; 1885.

Ces expérienees ont eu pour but de comparer, au point de vue de leur exactitude et des limites de leur application, les deux méthodes usitées

respectivement en Allemagne et en France pour la mesure de la résistance des électrolytes : la méthode des courants alternatifs et la méthode électrométrique.

Elles ont établi la supériorité incontestable de cette dernière méthode pour le cas où le circuit contient de très grandes résistances et, par conséquent, pour l'étude de la conductibilité des dissolutions très étendues. Si le circuit comprend de grandes résistances métalliques, la méthode des courants alternatifs exige que celles-ci soient dénuées de self-induction, ce qui n'est que très imparfaitement réalisé dans la plupart des boîtes de résistance commerciales. Si l'on se met à l'abri de cet inconvénient, la précision relative des mesures demeure encore très inférieure à celle que comporte, avec des résistances égales, la méthode électrométrique.

A l'occasion de ces expériences, nous avons été conduits à construire un nouveau rhéostat à liquide impolarisable et à très grande résistance, dont la description est donnée dans le Mémoire.

Sur la conductibilité électrique du mercure et des métaux purs aux basses températures. (En commun avec M. L. Cailletet.)

Comptes Rendus, t. C, p. 1188. — *Journal de Physique*, 2ᵉ série, t. IV, p. 297 ; 1885.

Les expériences de Matthiessen, effectuées entre 0° et 100°, avaient montré que, dans ces limites, la résistance d'un métal pur croît à peu près linéairement ; que le coefficient moyen de variation de la résistance diffère peu d'un métal à un autre et s'éloigne toujours assez peu de $\frac{1}{273}$, c'est-à-dire du nombre qui exprime le coefficient de dilatation des gaz parfaits. Si cette loi était rigoureuse, la résistance d'un métal pur pourrait servir à définir et à mesurer les températures très basses pour lesquelles les indications des thermomètres à gaz perdent leur signification précise. Il y avait donc intérêt à opérer des mesures de conductibilité électrique sur divers métaux portés aux températures les plus basses possible.

Nos expériences s'étendent de 0° à — 100° et à — 123°. Elles ont porté sur le mercure, l'argent, l'aluminium, le magnésium, le cuivre, l'étain et le fer. Le mercure était contenu dans un tube de verre capillaire et contourné en spirale ; les autres métaux étaient en fils enroulés sur des bobines

creuses d'ébonite. Le tube ou les bobines logeaient à leur intérieur le réservoir d'un thermomètre à hydrogène de M. Cailletet, et le tout plongeait directement soit dans la glace, soit dans un bain de chlorure de méthyle additionné ou non d'acide carbonique solide, soit enfin dans l'éthylène liquide. Ces bains étaient agités par un courant d'air sec.

En ce qui concerne le mercure, nous avons établi, les premiers, ce qui a été confirmé depuis par d'autres expérimentateurs, qu'au moment où ce métal se solidifie sa résistance tombe brusquement au $\frac{1}{4}$ de sa valeur; après quoi la résistance du mercure solide décroît régulièrement, avec un coefficient de variation près de cinq fois plus fort que celui qui convient au mercure liquide, mais très voisin de ceux qui correspondent aux autres métaux solides.

Pour tous les métaux étudiés la résistance entre 0 et — 100° peut être considérée comme une fonction linéaire de la température; mais chaque métal est caractérisé par un coefficient de variation particulier, en général supérieur au coefficient de dilatation des gaz. Il en résulte que la résistance des métaux purs, tout en fournissant un procédé très commode pour repérer les basses températures, ne se prête pas à une définition rigoureuse de ces températures en dehors des limites où la comparaison avec le thermomètre à hydrogène a pu être poursuivie.

F. — SUR LES FLAMMES SENSIBLES.

PREMIER MÉMOIRE.

Journal de Physique, 3e série, t. III, p. 401. — *Séances de la Société française de physique*, p. 165, 1895. — *Comptes Rendus*, t. CXX, p. 1260, 1895.

Lorsque, par un orifice de 1 millimètre à 2 millimètres de diamètre environ, on laisse échapper le gaz d'éclairage sous une pression de 8 centimètres à 12 centimètres d'eau, on obtient une flamme de 40 centimètres à 60 centimètres de haut, encore silencieuse et tranquille, mais prête à ronfler si on augmente notablement la pression. Dans ces conditions, l'effet d'un son aigu, sifflement, bruit de clés, etc., même très peu intense, suffit à faire ronfler la flamme, qui se rabat et se raccourcit en panache, pour revenir à sa forme primitive dès que le bruit cesse.

Quelle est la théorie de ce phénomène? La flamme n'agit-elle ici qu'en

manifestant aux yeux une modification d'équilibre due à des actions purement mécaniques, comme le ferait par exemple un jet de fumée; ou bien les circonstances efficaces pour modifier l'équilibre de ces flammes sont-elles liées au fait de la combustion ?

J'ai prouvé par des expériences très variées :

1° Que la flamme excitée par un son aigu ne diffère en rien de la flamme rendue ronflante par tout autre procédé, comme l'accroissement de pression ou l'injection d'un jet d'air par exemple, et que toute action qui fait ronfler une flamme est de nature à y faire naître des mouvements tourbillonnants;

2° Que la flamme est sensible non à quelques sons aigus formant une échelle discontinue, mais à *tous* les sons aigus de période supérieure à une certaine limite, ce qui exclut tout phénomène de résonance attribuable soit au tube abducteur du gaz, soit à une portion déterminée de la colonne gazeuse incandescente vibrant dans son ensemble ;

3° Que les flammes susceptibles de produire ou de renforcer un son déterminé (*flammes chantantes*) affectent une forme, un aspect entièrement différent de celui de nos flammes sensibles ; qu'on peut même obtenir des flammes à la fois sensibles à tous les sons aigus, et chantantes seulement pour certains sons.

J'essaie d'expliquer l'ensemble des phénomènes en invoquant des retards de combustion. J'admets que, dans une flamme prête à ronfler, il y a une région à partir de laquelle le mélange de gaz et d'air s'opère d'une manière irrégulière, de sorte que des portions de mélange inflammable échappent à la combustion immédiate; 2° que la production d'un son facilite l'explosion d'un mélange, si la période du son est suffisamment voisine de celle du bruit explosif. Ces hypothèses suffisent à rendre compte des principales circonstances observées. Elles sont encore confirmées par les faits nouveaux décrits dans le second Mémoire.

DEUXIÈME MÉMOIRE.

Annales de la Faculté des Sciences de Toulouse, t. X. — *Journal de Physique*, 3e série, t. V, p. 404. — *Comptes Rendus*, t. CXXII, p. 372 ; 1896.

Le phénomène de la sensibilité des flammes, tel qu'il est décrit dans le Mémoire précédent, est d'une grande généralité. On obtient des flammes

sensibles avec divers gaz ou mélanges de gaz, et la sensibilité à *tous* les sons aigus se manifeste quand la flamme est prête à siffler ou à ronfler. La forme circulaire de l'orifice est de beaucoup la plus favorable. Les flammes plates (forme papillon par exemple) ne jouissent que d'une sensibilité rudimentaire et à peu près indépendante de la nature du gaz combustible.

Le mémoire se rapporte particulièrement aux flammes issues d'orifices circulaires.

Si l'on agit sur une flamme de haute sensibilité par un bruit aigu, très faible, le tic-tac d'une montre par exemple, on constate que la montre doit être placée au voisinage de l'orifice ou de la gaine bleue de la région basilaire de la flamme. Le tic-tac est alors accompagné de flammèches isolées qui jaillissent latéralement à la partie supérieure de la flamme avec un bruit qui rappelle les coups de piston d'une locomotive éloignée. Quand on excite une flamme par l'intermédiaire de deux miroirs conjugués, le foyer du miroir doit coïncider avec un point de la région basilaire ; s'il est au dessus, dans la région blanche de la flamme, le système des miroirs est sans effet.

En même temps que la nature explosive du phénomène est ici en quelque sorte prise sur le fait, nous constatons que l'*organe sensible* de nos flammes est situé à leur base, ce qui sera expliqué ultérieurement.

Flammes de divers gaz. — L'hydrogène fournit de grosses flammes de sensibilité presque nulle. Mais, si l'on ajoute à ce gaz une proportion suffisante d'un gaz inerte, tel que l'azote ou l'acide carbonique, on obtient des flammes grêles presque aussi sensibles que celles du gaz d'éclairage. Les mélanges d'acétylène et d'hydrogène sont aussi beaucoup plus sensibles que l'acétylène ou l'hydrogène considérés séparément.

Ces phénomènes, en apparence si étranges, paraissent susceptibles d'une explication complète en faisant intervenir :

1° Les retards de combustion précédemment invoqués. Ces retards sont plus probables dans les flammes cylindriques que dans les flammes plates pénétrées par l'air de tous côtés ; dans les mélanges d'un gaz combustible et d'un gaz inerte qui divise la masse du premier, que dans un gaz combustible pur, etc. ;

2° L'effet de la lentille acoustique constituée par la base de la flamme elle-même. Par des calculs élémentaires fondés sur l'emploi de la formule de

la vitesse du son, et en faisant usage des températures de combustion publiées par MM. Mallard et Le Châtelier, je prouve que, dans le cas de l'hydrogène pur, la lentille cylindrique considérée est divergente : elle agit donc pour écarter les ondes sonores de la région interne de la flamme où elles pourraient agir sur les mélanges explosifs. Si l'on mêle à l'hydrogène un gaz inerte, on augmente considérablement la densité moyenne de la colonne centrale du gaz sans modifier dans un rapport équivalent la température et, par conséquent, la densité de la zone bleue de combustion; la vitesse du son dans cette zone varie donc beaucoup moins que dans la région centrale ; la lentille devient bientôt très convergente, et son foyer finit par atteindre l'espace obscur intérieur où elle concentre les ondes sonores.

Dans la plupart des cas, la limite calculée *a priori* pour la concentration des mélanges susceptibles de donner des flammes sensibles coïncide à peu près avec la limite pratiquement observée. Eu égard aux approximations multiples et assez grossières que comportent les calculs, une telle coïncidence est, pour ainsi dire, inespérée.

Sur les flammes chantantes.

Journal de Physique, 3e série, t. V, p. 402; 1896.

Je prouve que la forme propre aux flammes chantantes est due à une vibration transversale du tube d'émission. Il suffit en effet d'attaquer avec l'archet l'extrémité du tube d'où jaillit une flamme quelconque, pour communiquer à cette flamme la forme étranglée et en fuseau caractéristique des flammes chantantes.

La production du son dans les flammes chantantes paraît liée à des conditions analogues à celles de l'expérience classique de Melde. Si le tuyau sonore, formé par l'espace obscur intérieur à la flamme, de l'orifice d'admission à l'étranglement, admet une période de vibration longitudinale correspondant à une période de vibration transversale du tube, la flamme se met à chanter d'elle-même.

Les retards de la combustion et les explosions qui en résultent paraissent une condition indispensable à la production du son.

G. — NOTES ET MÉMOIRES SUR LA THERMODYNAMIQUE.

Sur les chaleurs latentes de vaporisation.

Journal de Physique, 2ᵉ série, t. IV, p. 26; 1885.

Si dans la formule bien connue de chaleurs latentes

$$L = \frac{T}{E}(u' - u)\frac{dp}{dt},$$

on néglige le volume spécifique u du liquide par rapport à celui u' de la vapeur et qu'on attribue à cette dernière une densité normale; si, de plus, on admet la loi approximative de Dalton, d'après laquelle toutes les vapeurs auraient la même force élastique à des températures également éloignées de leurs points d'ébullition, on est conduit la loi approchée suivante : *Les chaleurs latentes moléculaires, mesurées aux températures d'ébullition normales, sont proportionnelles aux carrés des températures absolues d'ébullition.*

Cette loi est approximativement vérifiée pour l'eau, l'aldéhyde, l'acétone, les alcools, les éthers, etc.

Sur la chaleur spécifique des vapeurs saturées.

Journal de Physique, 2ᵉ série, t. IV, p. 28; 1885.

On peut considérer la chaleur spécifique d'une vapeur saturée comme la différence de deux quantités essentiellement positives : d'une part, la chaleur spécifique sous pression constante, d'autre part la chaleur dégagée par une compression de la vapeur égale à $\frac{1}{p}\frac{dp}{dt}$. Pour une vapeur qui s'écarte peu des propriétés des gaz parfaits, même au voisinage de la saturation, cette dernière quantité de chaleur peut être approximativement calculée. La formule à laquelle on arrive ainsi met en évidence une série de propriétés connues de la chaleur spécifique des vapeurs saturées; appliquée à l'eau, elle fournit des valeurs très voisines de celles que l'on calcule par la formule exacte ; d'où il résulte qu'on ne commet qu'une erreur assez faible en assimilant la vapeur d'eau à un gaz parfait, même au voisinage de la saturation.

Sur le travail interne dans les gaz.

Journal de Physique, 2e série, t. VIII, p. 20; 1889.

Sir W. Thomsom et Joule ont appliqué les résultats de leurs expériences classiques *Sur les effets thermiques des fluides en mouvement* à l'établissement de l'équation approximative de l'élasticité des gaz.

La marche adoptée par ces savants a l'inconvénient de s'appuyer sur des lois expérimentales déduites de la mesure de quantités très petites et, par conséquent, très incertaines. Or, on possède aujourd'hui un très bel ensemble de mesures relatives à la compressibilité et à la dilatation des gaz, et l'on sait que deux formules proposées, l'une par Van der Waals, l'autre par Clausius, s'accordent, la première assez approximativement, la seconde à peu près exactement avec les résultats de ces mesures directes. Il est donc plus logique de suivre aujourd'hui une marche inverse de celle qui a été adoptée par Thomson et Joule, et de déduire des formules de Van der Waals et de Clausius les lois du travail interne des gaz, et celles qui en résultent pour les abaissements de température correspondant aux expériences de Thomson et Joule.

En suivant cette voie, on démontre que les abaissements de température doivent être proportionnels aux chutes de pression, ainsi que l'avaient trouvé MM. Thomson et Joule, mais que ces abaissements dépendent de la température absolue suivant des lois plus compliquées que celle qui avait été annoncée.

En ce qui concerne la valeur absolue des abaissements de température, les nombres de MM. Thomson et Joule s'écartent notablement des nombres fournis par la formule de Van der Waals, tandis qu'ils ne diffèrent de ceux fournis par la formule de Clausius que par des quantités inférieures aux erreurs d'expérience.

Sur les dissolutions étendues et la pression osmotique.

Journal de Physique, 3e série, t. IV, p. 154; 1895.

C'est l'exposé, sous un point de vue nouveau, des phénomènes relatifs à la pression osmotique. En faisant usage de la notion des *pressions internes*,

introduite par la théorie de la capillarité et généralisée par Van der Waals, on prouve que, malgré l'analogie de forme des lois de la pression osmotique et des lois de la pression d'un gaz, on est rationnellement conduit à considérer les corps dissous dans un liquide comme étant aussi à l'état liquide. Les formules proposées pour représenter, d'une manière générale, les lois de la compressibilité et de la dilatation des fluides (formule de Van der Waals, etc.) admettent deux cas limités correspondant à un même énoncé: le premier cas, celui où les pressions internes sont négligeables, donne la loi de Mariotte ; le second cas est celui dans lequel les pressions internes subsistent seules : il donne la loi des pressions osmotiques.

II. — NOTES ET MÉMOIRES DIVERS.

Sur une expérience de Mariotte.

Journal de Physique, 1re série, t. II, p. 263 ; 1873.

Cette Note a pour objet l'explication d'une expérience de capillarité indiquée par Mariotte dans son *Traité du mouvement des eaux*. Dans un verre contenant de l'eau, les corps mouillés (bulles, balles de verre creuses, etc.) se collent contre le bord ; les corps non mouillés (boules de cire d'Espagne, etc.) se placent au milieu. C'est l'inverse qui se produit dans un vase de verre trop plein, au-dessus duquel l'eau forme une surface convexe.

Sur les distributions fictives d'électricité et de magnétisme, que l'on peut substituer à un système électrique ou magnétique donné.

Journal de Physique, 1re série, t. II, p. 297-303; 1873.

Cette Note contient une démonstration simple de quelques théorèmes d'ailleurs connus et leur application à la recherche de la distribution de pôles magnétiques qu'il faudrait imaginer à la surface du globe pour équivaloir à un petit aimant de moment magnétique connu ayant son centre au centre de la Terre.

Sur la conservation de l'énergie dans les courants électriques.

Journal de Physique, 1re série, t. IV, p. 45-52 ; 1875.

On applique le principe de la conservation de l'énergie aux courants de diverses origines, et l'on établit entre autres propriétés, que si un courant est entretenu par la dépense d'un travail mécanique τ par seconde dans une résistance totale R, l'intensité I du courant est donnée par la formule

$$I = \sqrt{\frac{R}{\tau}}.$$

Sur les courants d'origine mécanique.

Journal de Physique, 1re série, t. IV, p. 135-138; 1875.

M. le professeur Rossetti (1), ayant mesuré l'intensité des courants produits par une machine de Holtz, dont la rotation était entretenue par la chute d'un poids, était arrivé à des conclusions dont quelques-unes paraissaient en contradiction avec la formule précédente. J'établis que ce désaccord apparent tient principalement à la déperdition d'électricité sur les plateaux de la machine entre le point où ils se chargent et le point où ils réagissent sur les conducteurs pour produire le courant mesuré.

J'établis, en outre, que des nombres publiés par M. Rossetti résulte la loi expérimentale suivante, non énoncée par l'Auteur : *Quand le disque tournant est soumis à l'action d'un même poids moteur et que l'on intercale diverses résistances interpolaires, la vitesse de rotation varie de telle sorte que le travail efficace dépensé par seconde est très sensiblement constant.* Le mode de production de l'énergie qui entretient le courant dans la machine de Holtz diffère donc absolument de celui qui caractérise les piles : dans celles-ci l'énergie produite par unité d'électricité transportée est constante, quelle que soit la résistance interpolaire ; dans celle-là l'énergie dépensée par unité de temps paraît à peu près fixe.

(1) *Nuovo Cimento*, 2e série, t. XII; et *Journal de Physique*, 1re série, t. IV, p. 65.

Continuité de l'état liquide et de l'état gazeux de la matière.

Journal de Physique, 1re série, t. VI, p. 368-375 ; 1877.

Au moment où cette Note a été rédigée, on considérait encore six gaz comme permanents. Sa publication a sensiblement coïncidé avec celle des premiers résultats obtenus par MM. Cailletet et Pictet dans leurs recherches sur la liquéfaction de ces gaz (décembre 1877).

J'établissais que la transition des propriétés physiques des liquides ordinaires (eau, mercure) à celle des gaz permanents à 0° et sous la pression atmosphérique se fait par gradations insensibles, si l'on considère : 1° la *densité*, car l'air avait été amené par M. Cailletet à une densité de 0,672, voisine de celle de l'acide cyanhydrique liquide, par une pression de 705 atmosphères ; 2° la *dilatation*, car les liquides surchauffés se dilatent plus que les gaz communs.

Je montrais encore que la chaleur latente de vaporisation doit être nulle au point critique ; et que, pour une température donnée peu supérieure au point critique et des pressions variables, la chaleur spécifique d'un gaz doit être la plus considérable possible dans la région de compression rapide que manifestent par exemple les isothermes relatives à l'acide carbonique.

Des diagrammes électriques.

Journal de Physique, 1re série, t. VII, p. 264-273 ; 1878.

Dans cette Note se trouvent exposées, pour la première fois en France, les propriétés des diagrammes électriques de Maxwell ; une règle pratique, énoncée sans démonstration par l'auteur et relative à la construction des lignes de force, est établie comme une conséquence du théorème de Green.

Nombre des éléments nécessaires pour déterminer l'effet extérieur d'un système optique.

Journal de Physique, 1re série, t. VII, p. 331-340 ; 1878.

J'indique la construction géométrique des images fournies par des systèmes optiques définis de diverses manières, et je fixe le nombre et la nature des

conditions indépendantes qui doivent être données pour que l'effet extérieur du système optique soit déterminé sans ambiguïté.

Sur la compressibilité de l'air et de l'acide carbonique à 100°, d'après les expériences de Regnault.

Journal de Physique, 1re série, t. VII, p. 12-18; 1880.

La connaissance de la loi de compressibilité d'un gaz à 0° et de son coefficient de dilatation sous pression constante de 0° à 100° pour les diverses valeurs de la pression permet de reconnaître si le gaz obéit ou non à la loi de Mariotte à 100° et de combien il s'en écarte. J'établis qu'il résulte des nombres publiés par Regnault : 1° que la loi de Mariotte s'applique à l'air à 100° pour des pressions comprises entre 1/8 d'atmosphère et 5 atmosphères; 2° qu'elle ne s'applique pas à l'acide carbonique à 100°, contrairement aux conclusions auxquelles Regnault était arrivé par des mesures de la densité de l'acide carbonique à cette température. Ce dernier résultat est d'accord avec les conclusions que M. Amagat tire de ses propres expériences.

Analogie thermodynamique des phénomènes thermoélectriques et du phénomène de Peltier.

Journal de Physique, 2e série, t. I, p. 267-268; 1882.

Si l'on considère un canal fermé sur lui-même et contenant à sa partie inférieure du sable saturé d'eau, à sa partie supérieure de l'air saturé de vapeur d'eau, on peut assimiler le sable et l'air à deux conducteurs, et l'eau liquide ou gazeuse au fluide électrique imaginaire, dont le déplacement dans les conducteurs engendre le courant. Cela posé, si tous les points de circuit se trouvent à la même température, il ne pourra se produire de courant; mais, si l'on chauffe l'une des surfaces de séparation du sable et de l'air, une circulation d'eau à l'état de liquide et de vapeur se produit aussitôt dans le canal. Si l'on détermine artificiellement cette circulation à l'aide d'une pompe rotative placée dans l'air du tube, une différence de température s'établit aussitôt entre les deux surfaces, celle qui est le siège d'une évaporation et celle où se produit la condensation. La chaleur développée par le frottement du fluide contre les parois du canal ou le sable, représente celle qui est dégagée dans un circuit électrique en vertu de la résistance des conducteurs.

OUVRAGES ET PUBLICATIONS
D'ENSEIGNEMENT ET DE CRITIQUE

Théories des phénomènes électriques,

Par M. E. Bouty, professeur au lycée Saint-Louis. 1 vol. in-8 de 84 pages et 1 planche. Paris, 1878.

Cette brochure, destinée à servir provisoirement de supplément au tome I[er] du *Cours de Physique de l'École Polytechnique* de M. Jamin, comprenait quatre chapitres relatifs aux propriétés du potentiel électrique, à la construction des diagrammes électriques de Maxwell, aux capacités électriques, à l'influence, à la théorie des électromètres et à l'énergie calorifique des décharges électriques.

Notes sur les progrès récents de la Physique.

Appendice au *Petit Traité de Physique* de M. Jamin, par M. E. Bouty, professeur au lycée Saint-Louis. Petit in-8 de 76 pages. Paris, 1882.

Toutes les questions traitées dans cette brochure sont exposées d'une manière élémentaire; la lecture en est accessible aux candidats au Baccalauréat ès Sciences.

Cours de Physique de l'École Polytechnique,

Par M. Jamin. 3[e] édition, augmentée et entièrement refondue, par MM. Jamin et Bouty. 11 fascicules in-8, formant 4 volumes. Paris, 1877-1883.

La deuxième édition du *Cours de Physique de l'École Polytechnique*, publiée par M. Jamin, en 1868-1869, formait 3 volumes, contenant ensemble à peu près 2000 pages. M. Jamin voulut bien me confier le soin de publier

une troisième édition de cet ouvrage, en me laissant toute liberté pour les modifications ou additions nécessitées par les progrès incessants de la Science.

La nouvelle édition comprenait 4 volumes, divisés eux-mêmes en 11 fascicules, ayant ensemble à peu près 3500 pages, et dont chacun forme un petit Traité complet. Des indications bibliographiques nombreuses renvoient le lecteur aux Mémoires originaux, qu'il peut avoir intérêt à consulter. Enfin, deux tables alphabétiques très détaillées, l'une par noms d'auteurs, l'autre par ordre de matières, permettent de se procurer sans peine tous les renseignements qui peuvent être fournis par l'Ouvrage.

Cours de Physique de l'École Polytechnique,

Par M. Jamin. 4e édition, entièrement refondue, par M. E. Bouty, Professeur à la Faculté des Sciences de Paris; 12 fascicules in-8°, formant 4 volumes, dont le dernier en deux parties. Paris, 1886-1871.

La troisième édition de ce Traité, publiée par MM. Jamin et Bouty, a été épuisée presque aussitôt après la publication de son dernier volume.

La quatrième édition est, à bien des égards, un Livre nouveau. Déjà, au cours de la publication de l'édition précédente, des événements tels que l'apparition des premiers travaux du Bureau international des Poids et Mesures, l'adoption universelle du système C. G. S., l'Exposition d'électricité et le Congrès des électriciens, enfin des changements importants apportés aux programmes d'admission de l'École Polytechnique, modifièrent le point de vue où devait se placer l'auteur d'un Traité général, ce qui ne fut pas sans nuire à l'unité du Livre et aurait suffi à en exiger la revision. Mais il faut surtout se rendre compte de la transformation qu'ont subie, depuis quelques années, en partie sous l'influence même de ce livre, l'enseignement de la Physique dans les grandes Écoles et dans les Facultés des Sciences, ainsi que les examens de licence et d'agrégation. Au lieu de s'attarder à décrire et à discuter de vieilles expériences, une génération nouvelle de professeurs a fait porter son enseignement et ses exigences sur les parties les plus récentes de la Science ; aussi des innovations, qui auraient pu passer pour téméraires au moment où elles furent introduites pour la première fois, se sont-elles si rapidement généralisées qu'il a paru

indispensable de pousser à fond, dans l'édition actuelle, la transformation entreprise non sans quelque timidité en 1878.

L'ordre général des matières a été rendu plus rationnel. *Le tiers du texte* tout au moins a été écrit à nouveau d'une manière complète. Les changements et les additions les plus considérables se rapportent à la *Physique moléculaire*, à l'*étude générale des radiations*, et surtout aux diverses branches de l'*électricité*.

L'ordre général des sujets traités est le suivant :

TOME I.

PREMIER FASCICULE : *Instruments de mesure; Hydrostatique;* 298 pages.

Introduction. — Principes généraux de la mécanique. — Pesanteur. — Mesure des quantités physiques ; instruments généraux de mesure. — Hydrostatique. — Équilibre des gaz. — Baromètre. — Élasticité des gaz. — Machines à raréfier et à comprimer l'air et appareils divers.

DEUXIÈME FASCICULE : *Physique moléculaire ;* 245 pages.

Tension superficielle. — Figures d'équilibre des liquides pesants. — Diffusion. — Notions d'hydrodynamique. — Viscosité des liquides. — Écoulement des gaz. — Compressibilité des liquides. — Élasticité des solides isotropes. — Limites de l'élasticité. — Frottement.

TOME II.

PREMIER FASCICULE : *Thermométrie. — Dilatations;* 327 pages.

Thermomètre à mercure. — Dilatation des liquides, des solides et des gaz. — Mesure des températures. — Mesure des poids, des densités et des volumes. — Densité des gaz. — Étude des propriétés des vapeurs et de leur densité. — Mesure de la force élastique maximum des vapeurs. — Mélange des gaz et des vapeurs. — Liquéfaction des gaz.

DEUXIÈME FASCICULE : *Calorimétrie ;* 231 pages.

Méthodes calorimétriques. — Chaleurs spécifiques des solides, des liquides et des gaz. — Fusion et solidification. — Évaporation et ébullition. — Chaleurs latentes de vaporisation. — Dissolution. — Changements d'état chimique. — Principes fondamentaux de la thermochimie.

TROISIÈME FASCICULE : *Théorie mécanique de la chaleur. — Propagation de la chaleur ;* 258 pagas.

Thermodynamique. — Équivalence de la chaleur et du travail. — Principe de Carnot. — Application des deux principes fondamentaux. — Sources de chaleur ; moteurs thermiquas. — Théorie cinétique des gaz.

Propagation de la chaleur. — Conductibilité des solides et des liquides. — Lois empiriques du refroidissament. — Conductibilité des gaz. — Chaleur solaira.

TOME III.

PREMIER FASCICULE : *Acoustique ;* 202 pages.

Évaluation numérique des sons. — Vibrations longitudinalcs et transversalas. — Vitesse de propagation. — Composition des mouvements vibratoiras. — Timbre ; voix ; ouïe.

DEUXIÈME FASCICULE : *Optique géométrique ;* 206 pages.

Instruments généraux de l'optique. — Ombres. — Miroirs plans et sphériques. — Prisme. — Lentilles infiniment minces. — Théorie élémentaira das instruments d'optique. — Lentilles épaisses. — Systèmes optiques.

TROISIÈME FASCICULE : *Étude des radiations. — Optique physique ;* 713 pages.

Étude des radiations. — Extension des lois de la réflexion et de la réfrsction aux radiations calorifiques et chimiques. — Mesure des indices de réfraction. — Mesura de l'intensité des radiations. — Spectre solaire. — Transmission des radiations. — Absorption par les corps transparents ; spectras d'absorption. — Absorption par les corps opaques ; diffusion ; mélange des couleurs. — Émission. — Analyse spectrala. — Phosphorescence et fluorescence. — Photochimie.

Optique physique. — Vitesse de la lumière. — Interférences. — Diffraction. — Polarisation. — Double réfraction dans las cristaux à un axc et à deux axes. — Couleurs des lames minces cristallisées. — Étude des vibrations circulaires et elliptiques. — Polarisation rotatoire. — Théorie mécanique da la réflexion et de la réfraction à la surface du verre. — Anneaux colorés. — Réflexion sur les métaux. — Dispersion. — Entraînement da l'éther. — Météores lumineux. — Vision.

TOME IV.

PREMIÈRE PARTIE.

Premier fascicule : *Gravitation universelle. — Électricité statique ;* 406 pages.

Gravitation universelle. — Electricité statique. — Préliminaires et historique. — Loi de Coulomb. — Potentiel électrostatique. — Diagrammes électriques. — Distribution de l'électricité ; influence. — Capacités électriques ; condensateurs à air. — Généralités sur les diélectriques — Constantes diélectriques. — Milieux diélectriques. — Électrométrie. — Énergie électrique. — Multiplicateurs électriques. — Machines à influence. — Décharge conductive; courant. — Décharge à travers les solides et les liquides. — Convection; décharge disruptive. — Principales sources d'électricité. — Machines à frottement. — Principe de la conservation de l'électricité. — Pyro et piézo-électricité.

Deuxième fascicule : *La pile. — Phénomènes électrothermiques et électrochimiques ;* 381 pages.

Système électromagnétique. — Mesure électromagnétique de l'intensité des courants. — Loi de Ohm ; circuits dérivés. — Mesure des résistances et des forces électromotrices. — Actions calorifiques des courants. — Phénomènes thermoélectriques. — Électrolyse. — Conductibilité des électrolytes. — Thermoélectricité dans les électrolytes. — De l'énergie dans l'électrolyse. — Polarisation des électrodes. — Phénomènes électrocapillaires. — Piles hydro-électriques. — Forces électromotrices de contact apparentes.

DEUXIÈME PARTIE.

Troisième fascicule : *Les aimants. — Magnétisme. — Électromagnétisme. — Induction;* 465 pages.

Potentiel magnétique. — Mesure de H. — Électromagnétisme. — Électrodynamique. — Appareils et mesures électromagnétiques. — Induction dans les circuits linéaires; dans des circuits quelconques. — Étincelle d'induction. — Détermination de l'ohm. — Influence magnétique. — Étude expérimentale des aimants. — Corps para et diamagnétiques. — Actions diverses du champ magnétique. — Électro-optique.

Quatrième fascicule. — *Météorologie électrique. — Applications de l'électricité. — Théories générales ;* 240 pages.

Météorologie électrique. — Électricité atmosphérique. — Magnétisme terrestre.

Applications de l'électricité. — Électromoteurs fondés sur l'induction. — Lumière électrique ; galvanoplastie ; — Télégraphie ; téléphonie ; photophonie.

Théories générales. — Théorie d'un seul fluide. — Théories de Weber. — Théories de Maxwell. — Théorie électromagnétique de la lumière.

PREMIER SUPPLÉMENT.

Au *Cours de Physique de l'École Polytechnique*,

Par M. E. Bouty, professeur à la Faculté des Sciences.

Chaleur. — *Acoustique.* — *Optique ;* 1 vol. in-8 de 182 pages. Paris, 1896.

En écrivant ce supplément, je ne me suis pas proposé de présenter un tableau complet des progrès des parties de la physique auxquels il se rapporte, et je ne me suis pas interdit d'y introduire des idées ou des faits connus déjà depuis longtemps.

L'écueil que j'ai voulu éviter, c'est de le former d'une série de paragraphes sans cohésion, ni lien apparent. J'ai donc limité l'objet de ce petit livre aux matières qui se sont suffisamment développées ou éclaircies pour donner lieu à une exposition suivie.

Bien que les notes et les renvois se rapportent au *Cours de Physique de l'École Polytechnique*, ce fascicule a été rédigé de telle sorte qu'il peut être lu avec fruit par tous ceux qui savent de la physique, quel que soit le livre dans lequel ils l'ont apprise.

Voici les titres des chapitres :

Progrès de l'étude de la chaleur. — Mesures des températures. — Les principes de la thermodynamique. — Compressibilité ; dilatation ; changements d'état. — Théorie de la dissociation de Gibbs. — Pression osmotique. — Point critique ; phénomènes capillaires.

Progrès de l'acoustique et de l'optique. — Propagation du mouvement vibratoire. — Propagation du son. — Etude des vibrations. — Propagation de la lumière ; diffraction. — Phénomènes d'interférence ; leurs applications.

Journal de Physique théorique et appliquée.

Fondé par D'ALMEIDA en 1872 (1872-1896).

Ce Journal, consacré exclusivement à la Physique, renferme l'exposition des nouvelles découvertes ou des théories récentes et peu connues.

Il publie : 1° des Mémoires originaux d'une étendue médiocre ou des résumés, rédigés par les auteurs, de Mémoires trop étendus pour trouver place dans le Journal ; 2° des analyses de Mémoires publiés soit en français, soit en langue étrangère dans les divers Recueils périodiques.

Ces analyses contribuent pour une forte part à donner au *Journal de Physique* son caractère propre et son utilité. Ce ne sont pas toujours de simples résumés, mais bien souvent des expositions critiques où les méthodes et les résultats nouveaux sont discutés, comparés entre eux et aux résultats antérieurement considérés comme acquis. En un mot, chacune de ces analyses est à quelque degré une œuvre originale et personnelle.

J'ai pris part, dès la fondation, à la rédaction du Journal, soit par des articles originaux, soit surtout par des analyses. L'ensemble de celles que j'ai publiées de 1872 à 1896 formerait aujourd'hui plusieurs volumes.

Dès 1878, d'Almeida avait constitué un Conseil, dont je faisais partie avec MM. Cornu, Mascart et Potier, et qu'il associa à la direction scientifique du Journal. Je fus plus spécialement chargé du service des analyses.

Depuis la mort de d'Almeida (décembre 1879), l'ancien Conseil du Journal a continué, dans le même esprit, l'œuvre du fondateur. Pendant ces dix-sept années, j'ai eu, de fait, la direction journalière du Recueil, sous le contrôle de l'ancien Conseil, devenu le Comité de rédaction. Dans cet intervalle, le format de notre publication a augmenté de moitié. Il publie actuellement chaque année quatre cents pages environ de Mémoires ou résumés originaux et plus de deux cents pages d'analyses.

TABLE DES MATIÈRES

RECHERCHES DE PHYSIQUE EXPÉRIMENTALE.

OUVRAGES ET PUBLICATIONS D'ENSEIGNEMENT ET DE CRITIQUE.

Tours, imprimerie Deslis Frères, rue Gambetta, 6